BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann F
Bonn

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.*
Band LVIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und ***Justus Liebig.***

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XLI.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Digitized by Google

Chemistry Lib.

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

Digitized by Google

QD 1
J9
v. 41-42
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des XLI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze. Von Remigius Fresenius. 1

Vorläufige Notiz über einige neue organische Phosphorverbindungen. Von Professor W. C. Zeise. (Aus den Verhandlungen der Versammlung skandinavischer Naturforscher zu Kopenhagen im J. 1840, übersetzt von Dr. Wiggers.) 27

Ueber die Veränderungen, welche das Terpentinöl oder eine damit isomerische Verbindung in Torfmooren erlitten hat. Von Prof. Forchhammer. (Aus den Verhandl. der Versamml. skandinav. Naturforscher im J. 1840.) 39

Ueber die chemischen Bestandtheile des Byssus mytili; über verschiedene Producte von der Behandlung des Harns mit Salpetersäure und über die Bestandtheile der Reiskleie, Reisschalen und des Reissteins. Von Scharling. (Aus den Verhandl. der Versamml. skandinav. Naturforscher im J. 1840.) . . . 48

Ueber die Zusammensetzung des Getreidefuselöls. Von H. Kolbe. 53

Untersuchungen über das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl. Von A. Cahours. 56

Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen. Von Hermann Kopp, Privatdocenten der Physik und Chemie zu Gießen 79

M644284

Digitized by Google

Seite

Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid bei höherer Temperatur. Von Friedrich Rochleder. 89

Ueber neue stickstoffhaltige Verbindungen des Naphtalins, über Phtalinsäure und Nitrophtalinsäure. Von A. Laurent. . . 98

Ueber die Zusammensetzung des Nicotins und einiger seiner Verbindungen. Von V. Ortigosa. 114

Ueber Bromkohlenstoff 119

Zusammensetzung des Rakoczy zu Kissingen. 120

Ueber die Zusammensetzung der Luft in den Eiern. 121

Ueber die Darstellung des Selens aus Selenblei. 122

Ueber den Alkaligehalt der Kalksteine 124

Ueber das Theobromin. Von A. Woskresensky. 125

Benachrichtigung. 128

Anzeige für Chemiker . . . . . —

Erklärung . . . . . —

Zweites Heft.

Zur Theorie des Electrophors und über eine Quelle von Fehlern beim Gebrauche des Condensators. Von H. Buff. 129

Ueber die Stellung des Wasserstoffs in der electrischen Spannungsreihe. Von Demselben. 136

Untersuchungen über das Uran. Von E. Peligot. 141

Ueber die Lithofellinsäure. Von F. Wöhler. 150

Ueber Amorphismus. Von Demselben. 155

Vorläufige Notiz über einige farbstoffgebende Substanzen der Flechten. Von Eduard Schunck. 157

Chemische Untersuchung der Rodenberger Salzsoolen. Von Otto Pfaukuch. 162

Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen. Von Her-

Digitized by Google

Seite

mann Kopp, Privatdocenten der Physik und Chemie zu Giefsen. (Zweite Abhandlung.) 169

Der Lebensprocefs im Thiere, und die Atmosphäre. Von Justus Liebig. 189

Ueber die hydraulischen Kalke, die Cämente und künstlichen Steine, nebst Betrachtungen über die Bildung von Kalksilicaten und auf nassem Wege entstandener Mineralien. Von Friedr. Kuhlmann. 220

Verfahren zur Gewinnung von Gallerte und Leim. Von William Ruthay in Aberdeen. (Vom Verfasser mitgetheilt.) . . . 236

Ueber die Löslichkeit des Fibrins und des coagulirten Albumins in Wasser. 238

Die Ursache des Geruchs der Quitten. 239

Drittes Heft.

Die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper. Von Justus Liebig. 241

Ueber Darstellung und Anwendung des Cyankaliums. Von Demselben. 285

Ueber die Bildung der Ameisensäure im Terpenthinöl. Von Fr. Weppen. 294

Nochmalige Untersuchung der Flüssigkeit der Ranula. Von Leopold Gmelin. 301

Ueber Lithofellinsäure. Von Apoth. Heumann in Bayreuth. . . 303

Ueber die Bereitung des chlorsauren Kali's. Von Th. Graham. . 306

Analyse der Meteorsteine von Ivan. Von Jos. Redtenbacher. 308

Notizen aus dem Bereiche der analytischen Chemie. Von H. Wakkenroder. 315

Eine neue Construction des Aspirators. (Hierzu die Tafel.) Von Dr. P. Bolley. 322

Ueber Laurin und das feste Fett der Lorbeeren. Von Theodor Marsson. 329

Digitized by Google

Seite

Bemerkungen über das Uran. Von Prof. O. B. Kühn in Leipzig. 337

Darstellung des Urans. 345

Neues Vorkommen des Vanadiums. 345

Bemerkungen über den Diamant. 346

Ueber den Antimongehalt der arsenigen Säure. Von A. Wiggers. 347

Ueber eine Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Von F. A. Walchner. 349

Antwort auf Hrn. Dumas's Rechtfertigung wegen eines Plagiats. Von J. Liebig. 351

Mitscherlich und die Gährungstheorie. 357

Hlubek und die organische Chemie. 358

Zusammensetzung des Calmusöls. 374

Ueber die Darstellung der chemisch reinen Salzsäure. Von William Gregory, Professor der Chemie in Aberdeen. . . . 375

Berichtigungen.

In der Abhandlung „Zusammensetzung der Atmosphäre“ Bd. XL. S. 232. Z. 18. v. u. lese man Verver statt Derver.

In der Abhandlung „der Lebensprocefs im Thiere und die Atmosphäre“ Bd. XLI. S. 190. Z. 15. v. o. lese man *Thierei* statt Thiere.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze;

von *Remigius Fresenius.*

Wenn es überhaupt von Interesse ist, die Constitution und Eigenschaften der Salze einer Säure zu kennen, so erscheint es bei einer solchen doppelt wichtig, welche mit einer andern gleiche Zusammensetzung und so ähnliche Eigenschaften hat, dafs die zur Unterscheidung dienenden Merkmale fast nur in ihren Salzen begründet sind. Eine Säure dieser Art ist die bis jetzt blofs im Safte der Weintrauben aufgefundene, mit der Weinsäure isomere Traubensäure, deren Darstellung, Verhalten und Zusammensetzung besonders durch Gay-Lussac, Walchner und Berzelius bekannt geworden ist.

Seitdem Liebig auch die organischen Säuren in ein-, zwei- und drei-basische eingetheilt hat und uns die Merkmale kennen lehrte, welche die in die verschiedenen Classen gehörenden Säuren charakterisiren, ist wie natürlich ein Streben entstanden, die bekannten Säuren auch nach dieser Richtung hin zu erforschen, welches uns bereits über eine nicht geringe Zahl derselben mehr oder minder helles Licht verbreitet hat.

Wenn nun gleich von den Salzen der Traubensäure einige genau untersucht, andere einigermafsen bekannt waren, so ge-

nügte doch diese Kenntnifs nicht, mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Traubensäure eine einbasische, ob eine mehrbasische sey, sie reichte nicht hin, eine durchgängige, in der Natur der Säure begründete Ursache aufzufinden, welche das verschiedene Verhalten der Traubensäure und der Weinsäure zu Basen erklärte. Die Traubensäure ward daher bis jetzt von einigen Chemikern (Dumas, Fremy) zu den zweibasischen gezählt, von Liebig aber in Folge der Untersuchungen von Berzelius und Gmelin, welche die Nichtexistenz eines Doppelsalzes mit Natron und Kali bewiesen, als eine einbasische Säure betrachtet.

Durch Herrn Professor Liebig veranlafst, unternahm ich eine genaue Untersuchung der traubensauren Salze und vollführte sie unter seiner Leitung im hiesigen Laboratorium. Seiner Güte verdanke ich die zur Untersuchung verwendete Menge reiner Traubensäure.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe, will ich die Hauptgruppen derselben kurz charakterisiren, indem damit zugleich der Beweis geführt wird, dafs die Traubensäure eine einbasische ist, und dafs in diesem Verhalten der wesentliche Unterschied derselben von der Weinsäure liegt.

Die Traubensäure enthält, wie bekannt, im krystallisirten Zustande zwei Atome Wasser, ein Atom Krystallwasser, welches bei 100° weggeht und ein Atom Hydratwasser, welches ohne Zersetzung der Säure durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden kann. Dieses letztere ist in ihren neutralen Salzen durch ein Atom Basis vertreten. Die neutralen Salze der Alkalien sind leichtlöslich, krystallisirbar. Sie verbinden sich mit dem Hydrat der Säure zu sauren Salzen. Traubensaures Kali bildet mit traubensaurem Natron kein Doppelsalz.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser fast unlöslich. Sie bilden mit dem Hydrat der Säure keine sauren Salze, mit den Salzen der Alkalien keine Doppelsalze.

Digitized by Google

Die Salze aus der Magnesiareihe sind schwer löslich, zum Theil fast unlöslich. Sie bilden mit dem Hydrat der Säure keine sauren Salze. In denjenigen, welche Halhydratwasser enthalten, kann eine Vertretung desselben durch ein Aequivalent eines alkalischen Salzes stattfinden, in Folge welcher sich die Löslichkeitsverhältnisse beider ändern. Die untersuchten Verbindungen der Art sind nicht krystallisirbar, ihre Bestandtheile sind so lokker gebunden, dafs dieselben bei dem Behandeln mit Wasser keine constanten Verhältnisse zeigen.

Ich gehe jetzt zu den einzelnen in die Untersuchung aufgenommenen Salzen über.

Traubensaures Ammoniak, a) Neutrales;

$\overline{R}$, Ad H_4O.

Man erhält es am schönsten, wenn man Traubensäure mit Ammoniak übersättigt und die Flüssigkeit unter einer Glocke über Kalk verdunsten läfst. Es effloreseirt alsdann ein Theil des Salzes an den Wänden des Gefäfses, auf dem Boden desselben aber bilden sich regelmäfsige, durchsichtige Krystalle, vierseitige Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems *). An der Luft, schneller bei 100°, werden sie unter Verlust von Ammoniak trübe. In Weingeist sind sie kaum löslich, leichtlöslich in Wasser. Die Auflösung verliert beim Abdampfen in der Wärme Ammoniak und wird sauer, Essigsäure schlägt daraus saures Salz nieder.

Durch Verbrennen mit Kupferoxyd fand ich das relative Verhältnifs des Stickgases zur Kohlensäure wie 1 : 4,1, Theorie 1 : 4.

Ferner gaben 0,630 Gr. 0,610 Kohlensäure und 0,371 Wasser. Aus dem Kohlenstoff berechnet sich nach dem gefundenen Verhältnisse für den Stickstoff 0,0974.

*) Sämmtliche genauere Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte und Gefälligkeit des Herrn Dr. Müller in Gieſsen.

Digitized by Google

Das Salz besteht demnach aus

		berechnet.		gefunden.
4 At.	Kohlenstoff . . .	305,75	— 26,41	— 26,76
12 „	Wasserstoff. . .	74,86	— 6,47	— 6,54
6 „	Sauerstoff . . .	600,00	— 51,83	— 51,23
2 „	Stickstoff . . .	177,04	— 15,29	— 15,47
		1157,65	— 100,00	— 100,00.

woraus sich die obige Formel ergibt.

b) Saures traubensaures Ammoniak:

$\overline{R}$, Ad H_4O + $\overline{R}$, H_2O.

Sättigt man eine bekannte Menge Traubensäure mit Ammoniak und fügt der neutralen Flüssigkeit die Lösung einer gleichen Menge Traubensäure zu, so fällt das saure Salz sogleich in Form eines krystallinischen Pulvers nieder. Mischt man die Lösungen heifs, so erhält man bei raschem Erkalten kleine Nadeln und vierseitige Plättchen, bei sehr allmähligem Erkalten aber etwas gröfsere, ausgebildete Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems. Es erscheinen an ihnen die vordern Oktaederflächen *o*, die Endfläche *c*, die Flächen *d*, *a* und *2 g*. Durch Vorherrschen der Fläche *c* werden die Krystalle plattenförmig.

An der Luft und bei 100° verändern sie sich nicht. In Alkohol ist das saure traubensaure Ammoniak unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ein Theil löst sich in 100 Theilen Wasser von 20° C, weit leichter in kochendem. Die Lösung reagirt sauer.

Durch Verbrennen mit Kupferoxyd fand ich das relative Verhältnifs des Stickgases zur Kohlensäure wie 1 : 7,9, Theorie 1 : 8.

0,3985 Gr. gaben 0,423 Kohlensäure und 0,195 Wasser; für den Stickstoff berechnet sich aus der Kohlensäure nach dem gefundenen Verhältnifs 0,03385; 1,1018 Gr. gaben ferner 1,153

Digitized by Google

Kohlensäure und 0,5308 Wasser, für den Stickstoff berechnet sich 0,09229.

Es besteht das Salz demnach aus

		berechnet.		gefunden.	
				I.	II.
8 At.	Kohlenstoff	611,50 —	29,11 —	29,35 —	28,93
18 „	Wasserstoff	112,31 —	5,34 —	5,43 —	5,35
12 „	Sauerstoff	1200,00 —	57,12 —	56,73 —	57,35
2 „	Stickstoff	177,04 —	8,43 —	8,49 —	8,37
		2100,85 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

woraus obige Formel folgt.

Saures traubensaures Ammoniak und arsenige Säure.

Es ist bekannt, dafs, wenn man saures weinsaures Ammoniak mit gepulverter arseniger Säure und Wasser eine Zeit lang bei einer die Siedhitze des Wassers nicht erreichenden Temperatur digerirt, man eine Lösung erhält, aus welcher, wenn sie bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupconsistenz abgedunstet ist, sehr grofse durchsichtige Krystalle von einer dem Brechweinstein ähnlich zusammengesetzten Verbindung anschiefsen. Verfährt man in gleicher Weise mit saurem traubensaurem Ammoniak, so erhält man eine Lösung, welche schon, wenn sie auch noch ziemlich verdünnt ist, beim Erkalten Krystalle absetzt. Diese Krystalle sind saures traubensaures Ammoniak, sie sind frei von Arsenik. Verdunstet man die Mutterlauge weiter, so erhält man Krystallrinden, welche bei oberflächlicher Prüfung für eine Doppelverbindung gehalten werden könnten, indem sie beim Erhitzen unter Verkohlen knoblauchartig riechende Dämpfe verbreiten. Sie bestehen jedoch nur aus neben einander gelagerten Krystallen der aufgelösten Substanzen, denn durch Erwärmen mit Wasser läfst sich alles Ammoniaksalz auflösen, während noch ein bedeutender Theil der arsenigen Säure zurück bleibt.

Digitized by Google

Traubensaures Kali, a) Neutrales;

$\overline{R}$, KO + 2 aq.

Man erhält es durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit Traubensäure. Die Lösung hinterläfst bei raschem Verdampfen eine Salzkruste, bei sehr allmähligem Verdunsten aber erhält man grofse, harte, durchsichtige, vierseitige, wenig ausgebildete Krystalle. An der Luft verändert sich das neutrale traubensaure Kali nicht, bei 100° verwittert es unter Verlust seines gesammten Wassergehaltes, bei 200° wird es noch nicht zersetzt. In Weingeist ist es fast unlöslich, ein Theil wird von 0,97 Theilen Wasser von 25° gelöst. Die Lösung schmeckt kühlend salzig, Säuren schlagen daraus saures Salz nieder.

0,861 Gr. luftrockenes Salz gaben durch Glühen, Ausziehen des Rückstandes mit Salmiaklösung, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes 0,487 Chlorkalium. Diese entsprechen 0,508 Kali. Daraus berechnet sich für das Atomgewicht 1649,03.

Das Salz besteht also aus

		berechnet.		gefunden.
1 At. Kali	589,92	— 35,84	—	35,78
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 50,48	—	50,36
2 „ Wasser	224,96	— 13,68	—	13,86
	1645,59	— 100,00	—	100,00.

1,397 lufttrockenes traubensaures Kali verloren beim Erhizzen ohne Zersetzung 0,189 Wasser gleich 13,52 Procent.

b) Saures traubensaures Kali,

$\overline{R}$, KO + $\overline{R}$, H_2O.

Es wird wie das saure Ammoniaksalz dargestellt. Man erhält es entweder als Krystallpulver, oder, beim Erkalten einer kochenden Lösung, in etwas gröfseren vierseitigen Platten. Auf der Flüssigkeit bildet sich dabei wie beim Weinstein eine feste Krystalldecke.

Google

Geschmack, Reaktion und Verhalten beim Erhitzen sind wie bei saurem weinsaurem Kali. An der Luft und bei 100° verändert sich das saure traubensaure Kali nicht. In Alkohol ist es unlöslich, von Mineralsäuren wird es leicht aufgenommen. Ein Theil bedarf 14,3 Theile Wasser von 100°, 139 Theile von 25°, 180 Theile von 19° zur Lösung.

1,284 Gm. gaben 0,5065 Chlorkalium; diese entsprechen 0,3203 Kali. Daraus gefundenes Atomgewicht 2364,7.

Das Salz besteht also aus

		berechnet.		gefunden.
1 At. Kali	589,92	— 24,96	—	24,95
2 „ Traubensäure . .	1661,42	— 70,28	—	70,25
1 „ Wasser	112,48	— 4,76	—	4,80
	2363,82	— 100,00	—	100,00.

Traubensäure, Boraxsäure und Kali.

Eine dem Boraxweinstein der französischen Pharmacopöen entsprechende Verbindung erhält man durch Auflösen eines Atomgewichtes krystallisirter Boraxsäure und zweier Atomgewichte zweifach traubensauren Kalis und Abdampfen der Lösung bei 100°. Sie stellt eine weifse, sehr zerreibliche, fast krystallinische Masse dar, welche an der Luft nicht feucht wird. In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer.

Saures traubensaures Kali und Borax.

Die dem deutschen Boraxweinstein entsprechende Verbindung wird wie dieser erhalten. Sie stellt bei 100° getrocknet eine weifse, zerreibliche, an der Luft schnell feucht werdende Verbindung dar, welche überhaupt durch physikalische Kennzeichen vom Boraxweinstein nicht unterschieden werden kann.

Traubensaures Natron; a) Neutrales;

$\overline{R}$, Na O.

Man erhält es durch Sättigen von Traubensäure mit kohlensaurem Natron. Die Lösung liefert beim Verdampfen weit leich-

Digitized by Google

ter Krystalle als die Kalilösung. Dieselben stellen vierseitige Säulen des ein- und einachsigen Systems dar, es erscheinen aufser den Flächen *g* die Fläche *a*, die Flächen *o* und die Fläche *2d*, letztere stark ausgebildet. Sie sind farblos, durchsichtig, an der Luft und bei 100° unveränderlich, nicht in Alkohol, leicht in Wasser löslich, 1 Theil bedarf 2,63 Theile von 25°.

1,154 Gr. gaben durch heftiges Glühen nach Abzug von 0,004 Gr. unverbrannten Kohlenstoffs 0,630 kohlensaures Natron, entsprechend 0,369 Natron. Gefundenes Atomgewicht 1221,7.

Das Salz besteht sonach aus

		berechnet.		gefunden.
1 At. Natron . . .	390,90	— 31,99	—	31,97
1 „ Traubensäure .	830,71	— 68,01	—	67,94
	1221,61	— 100,00	—	99,91.

b) Saures traubensaures Natron;

$\overline{R}$, NaO + $\overline{R}$, H_2O + 2 aq.

Löst man gleiche Atomgewichte neutrales traubensaures Natron und Traubensäure in wenig kochendem Wasser und setzt der Lösung Alkohol zu, so bekommt man ganz reines saures traubensaures Natron in Form eines feinen Krystallpulvers. Löst man dasselbe in heifsem Wasser, so erhält man beim Erkalten kleine, sehr regelmäfsige, durchsichtige farblose Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, deren Flächen alle sehr glänzend und deren Vertikalflächen gestreift sind. Das saure traubensaure Natron schmeckt sauer, nicht unangenehm, röthet Lackmus, verändert sich nicht an der Luft, verwittert aber bei 100°, indem es 9,41 Procent (zwei Atome) Wasser verliert. In Alkohol ist es unlöslich. Ein Theil bedarf 11,3 Theile Wasser von 19°, weit weniger kochendes zur Lösung.

Glüht man von zwei gleichen Mengen des Salzes die eine, löst den Rückstand in Wasser und sättigt vorsichtig mit der andern Menge, so wird die Lösung neutral.

Digitized by Google

0,723 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben durch Glühen nach Abzug des unverbrannten Kohlenstoffs 0,201 kohlensaures Natron, entsprechend 0,1177 Natron. Daraus gefundenes Atomgewicht 2401.

Darnach besteht das Salz aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Natron	390,90	— 16,36	— 16,28
2 „ Traubensäure . .	1661,42	— 69,52	— 69,17
3 „ Wasser	337,44	— 14,12	— 14,55
	2389,76	— 100.00	— 100,00.

0,723 Gr. verloren bei 100° getrocknet 0,068 Wasser gleich 9,4 Procent, das ist genau $^2/_3$ der Wassermenge oder 2 Atome.

Das saure traubensaure Natron hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie 2 Atome krystallisirte Traubensäure. Das Hydratwasser des einen Atoms ist durch Natron vertreten.

Traubensaures Natron-Ammoniak.

$\overline{R}$, Na O, $\overline{R}$ Ad H_4 O + 2 aq.

Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man saures traubensaures Natron mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und die Lösung unter einer Glocke über Kalk abdunsten läfst. Es stellt grofse, harte, farblose, durchsichtige, sehr ausgebildete Krystalle dar, vierseitige Platten des ein- und eingliedrigen Systems. Sie verwittern an der Luft, schneller bei gelindem Erwärmen, indem sie Wasser und Ammoniak verlieren. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, die neutrale Lösung wird beim Kochen sauer. Beim Glühen hinterlassen sie kohlensaures Natron; Kalkhydrat entbindet daraus Ammoniak.

1,109 Gr. des lufttrockenen Salzes löste ich in Wasser und fällte mit salpetersaurem Silberoxyd. Der getrocknete Niederschlag hinterliefs beim Glühen 1,1325 Silber entsprechend 0,695 Traubensäure. Die von dem Silberniederschlag abfiltrirte Lösung lieferte nach Ausfällung des Silberüberschusses durch Salzsäure

Digitized by Google

0,314 Chlornatrium, entsprechend 0,1673 Natron. Aus dem Natron gefundenes Atomgewicht 2591, aus dem Silber berechnetes 2650.

Das Salz besteht folglich aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Natron	390,90	— 15,01	— 15,08
1 „ Ammoniumoxyd .	326,95	— 12,55	— 12,32
2 „ Traubensäure . .	1661,42	— 63,80	— 62,66
2 „ Wasser	224,96	— 8,64	— 9,94
	2604,23	— 100,00	— 100,00.

Das Ammoniumoxyd wurde hierbei als 1 Atom angenommen und aus dem Natron berechnet. Stellt man die Rechnung anders und sagt 1673 Natron binden 3550 Traubensäure, bleiben 3400, welche sättigen 1338 Ammoniumoxyd, so erhält man in Hundert dafür 12,06.

Die Ursache, aus welcher die gefundene Menge der Traubensäure um 1,2 Procent von der berechneten abweicht, ist die, dafs das traubensaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist.

Die Erklärung der Constitution des traubensauren Natron-Ammoniaks ist sehr einfach. Die eine Base im sauren traubensauren Natron, das Wasserstoffoxyd ist darin durch Ammoniumoxyd vertreten. Es scheint dieses Salz nach dem Grundsatz, dafs sich die sauren Salze der einbasischen Säuren durch Sättigung mit löslichen, nicht isomorphen Basen in getrennt krystallisirende Neutralsalze zerlegen, auf eine zweibasiche Säure hinzudeuten. Wenn aber auch die vollständige Isomorphie des Natrons und Ammoniaks noch nicht hinlänglich bewiesen ist, so fällt doch jeder auf das in Rede stehende Doppelsalz sich gründende Einwurf gegen die einbasische Natur der Traubensäure weg, wenn man sich erinnert, dafs auch andere einbasische Säuren, z. B. die Schwefelsäure, mit Ammoniak und Alkalien krystallisirbare Doppelsalze bilden.

Digitized by

Da man das traubensaure Natron-Ammoniak ferner auch als saures traubensaures Natron + Ammoniak betrachten kann, so versuchte ich es auch darzustellen, indem ich trockenes Ammoniakgas über gepulvertes saures Natronsalz leitete. Ich fand, dafs ein Theil des Gases unter Erwärmung und Zusammenbacken der Masse ohne Abscheidung von Wasser aufgenommen wurde. Die Untersuchung der zusammengebackenen Masse ergab, dafs ein Theil des sauren traubensauren Natrons in das weit löslichere neutrale Ammoniakdoppelsalz übergegangen, ein anderer aber, durch die umgebenden Theile der schon gebildeten Verbindung geschützt, unverändert geblieben war.

Traubensäure, Ammoniak und Kali.

Bei zwei Versuchen auf gleiche Weise wie das Natron-Ammoniak ein traubensaures Kali-Ammoniak darzustellen, erhielt ich jedesmal am Boden der Gefäfse wenige sehr regelmäfsige, dem neutralen Ammoniaksalz vollkommen gleiche Krystalle, an den Wänden aber effloreseirte Salzkrusten ohne bestimmbare Form. Die genannten regelmäfsigen Krystalle entwickelten mit Kali Ammoniak und gaben auch nach dem sorgfältigsten Abwaschen beim Glühen einen wenn auch höchst geringen alkalischen Rückstand. Zur Analyse war ihre Menge unzureichend Die Salzkrusten enthielten gut ausgewaschen ebenfalls Kali und Ammoniak, jedoch, wie die Analyse ergab, in von den Atomgewichten sehr abweichenden Verhältnissen.

0,65 Gr. abgewaschenes und in einer Ammoniakatmosphäre getrocknetes Salz gaben 0,584 Silber, entsprechend 0,3587 Traubensäure, ferner 0,316 Chlorkalium, entsprechend 0,1998 Kali. Daraus ergiebt sich als procentische Zusammensetzung, 55,18 Traubensäure, 30,74 Kali, 4,32 Ammoniumoxyd, 9,76 Wasser. Verhältnisse, welche so wenig zu den Atomgewichten passen, dafs die Schuld nicht in Beobachtungsfehlern liegen kann. Es scheint daher, dafs das neutrale Kali- und Ammoniaksalz in

Digitized by Google

Folge ihrer Isomorphie in unbestimmten Verhältnissen miteinander krystallisiren, gleichwie schwefelsaures Zink- und Kupferoxyd oft mit dem Eisenvitriol zusammenkrystallisirt gefunden werden.

Traubensäure, Kali und Natron.

Sättigt man saures traubensaures Kali genau mit kohlensaurer Natronlösung und läfst in gelindester Wärme verdunsten, so schiefst nach einiger Zeit ein Salz in Krystallen an. Wäscht man dieselben, nachdem man die Mutterlauge abgegossen hat, mit Wasser gut ab, so enthalten sie keine Spur Kali, sondern sind reines traubensaures Natron. Ein traubensaures Natronkali existirt daher nicht.

Saures traubensaures Natron und Borax.

Man erhält diese Verbindung wie die entsprechende des Kalis. Sie gleicht derselben in allen ihren Eigenschaften vollkommen und zieht fast noch leichter Wasser an.

Traubensaurer Baryt.

$$2\ (\overline{R},\ BaO) + 5\ aq.$$

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von essigsaurem Baryt Traubensäurelösung ohne zu erwärmen, so erhält man sogleich keinen Niederschlag; nach einigen Sekunden aber fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben und in ganz kurzer Zeit setzt sich ein schwerer blendend weifser Niederschlag ab, der sich bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit zu einem Haufwerk sehr kleiner glänzender Nadeln vereinigt, welche obige Zusammensetzung haben. Vermischt man die Flüssigkeiten kochend, so erhält man das Salz wasserleer in Gestallt eines wenig krystallinischen weifsen Pulvers.

Der wasserhaltige traubensaure Baryt verliert bei 200° ohne Zersetzung seinen Wassergehalt vollständig. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich, von kochendem bedarf er 2000

Theile. Essigsäure löst ihn nicht, ebensowenig kaustisches Kali. Von Mineralsäuren wird er leicht aufgenommen, Ammoniak trübt die salzsaure Lösung nicht sogleich, nach einigen Augenblicken jedoch scheidet sich der traubensaure Baryt wieder aus.

0,600 Gr. heifs gefällter traubensaurer Baryt gaben durch heftiges Glühen, Befeuchten der weifsen Masse mit kohlensaurer Ammoniaklösung und nochmaliges gelindes Glühen 0,412 kohlensauren Baryt, entsprechend 0,3196 Baryt. Daraus gefundenes Atomgewicht 1795.

Das Salz besteht demnach aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Baryt	956,88	— 53,53	— 53,27
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 46,47	— 46,25
	1787,59	— 100,00	— 99,52.

1,0078 Gr. über Schwefelsäure getrockneter kalt gefällter traubensaurer Baryt gaben in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt 0,709 schwefelsauren Baryt. Daraus gefundenes Atomgewicht 2072.

0,686 Gr. gaben 0,408 kohlensauren Baryt, entsprechend 0,3165 Baryt. Daraus berechnetetes Atomgewicht 2073. 0,8005 Gr. gaben 0,564 schwefelsauren Baryt. Daraus gefundenes Atomgewicht 2069,3.

Das Salz besteht demnach aus

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
1 At. Baryt. . . .	956,88	46,25	46,17	46,14	46,24
1 „ Traubensäure .	830,71	40,15	40,08	40,05	40,14
2½ „ Wasser . . .	281,20	13,60	13,75	13,81	13,62
	2068,79	100,00	100,00	100,00	100,00.

1,181 Gr. verloren bei 200° 0,163 Wasser gleich 13,80 Procent.

Da die Zusammensetzung dieses Salzes, was den Wassergehalt betrifft, eine ungewöhnliche ist, unternahm ich der Si-

Digitized by Google

cherheit wegen noch zwei Analysen, welche jedoch beide ebenfalls mit der obigen Berechnung sehr nahe übereinstimmen.

1,480 Gr. nämlich gaben 0,879 kohlensauren Baryt, woraus sich als Atomgewicht ergibt 2076 und

0,901 gaben 0,632 schwefelsauren Baryt, woraus sich als Atomgewicht 2078 berechnet.

Nach diesen Resultaten konnte ich an der Richtigkeit der Formel nicht mehr zweifeln, auch ist es nicht das einzige Salz einer einbasichen Säure, welches ein halbes Atom Wasser zu enthalten scheint, ich erinnere nur an den essigsauren Strontian, der über 15° krystallisirt ist $\overline{A}$, Sr O + ½ aq.

Neutraler traubensaurer Baryt und Traubensäure.

Setzt man zu einem Ueberschufs von Barytwasser etwas Traubensäure, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, vermehrt man die Menge der Traubensäure bis zum Ueberschufs, so verschwindet er wieder vollständig; nach einigen Sekunden aber fängt die klare Lösung an sich zu trüben und setzt sehr schnell den gröfsten Theil des gelösten Baryts als krystallinischen Niederschlag ab, ein kleiner Theil bleibt gelöst, er fällt jedoch sogleich nieder, wenn man der sauren Flüssigkeit Alkohol zusetzt. Die erhaltenen Niederschläge waren neutraler traubensaurer Baryt, denn sie lieferten mit schwefelsaurer Natronlösung gekocht neutrales traubensaures Natron. Trägt man traubensauren Baryt in eine erhitzte Traubensäurelösung, so lösen sich die ersten Portionen vollständig, filtrirt man nach längerem Erhitzen mit überschüssigem neutralem Salz heifs vom ungelösten ab, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mehr Baryt enthält, als eine heifs gesättigte wässrige Lösung. Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil als neutrales Salz aus. Beim Verdunsten der Mutterlauge fällt der Rest nieder, während Traubensäure herauskrystallisirt. Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dafs eine Lösung von Traubensäure, besonders eine heifse, ein besseres

Digitized by Goog

Lösungsmittel für traubensauren Baryt ist, als Wasser, dafs aber ein saures Barytsalz in fester Form nicht existirt.

Traubensäure, Baryt und Kali.

Sättigt man saures traubensaures Kali mit Barytwasser, so erhält man einen weifsen Niederschlag, filtrirt man denselben ab, wäscht sorgfältig aus und glüht gelinde, so bemerkt man an dem Rückstand keine alkalische Reaktion, daher der Niederschlag kein Kali enthalten kann. — Setzt man zu einer kochenden Lösung von saurem traubensaurem Kali kohlensauren Baryt bis die saure Reaktion verschwunden ist und filtrirt heifs, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten die geringe Menge gelösten traubensauren Baryts vollständig absetzt.

Diese beiden Versuche führten zur Ueberzeugung, dafs kein Doppelsalz von traubensaurem Kali und Baryt existirt, denn wäre es unlöslich oder schwer löslich, hätte es der erste, wäre es leicht löslich, hätte es der zweite Versuch an den Tag bringen müssen.

Traubensäure, Baryt und Natron.

Durch gleiche Versuche wie bei dem Kali gelangte ich zu gleichen Resultaten. Aufserdem sättigte ich saures traubensaures Kali mit kohlensaurem Natron und setzte der neutralen Lösung eine zur vollständigen Fällung unzulängliche Menge Chlorbaryum zu. Es entstand ein Niederschlag, der geglüht keine alkalische Reaktion zeigte.

Traubensaurer Strontian.

$\overline{R}$, Sr O + 4 aq.

Darstellung wie beim Barytsalz. Der traubensaure Strontian ist ein glänzendes, weifses krystallinisches, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Kocht man ihn längere Zeit mit Wasser, so trübt sich die heifs filtrirte Lösung sogleich und setzt ihren geringen Gehalt an Strontiansalz beim Erkalten so vollständig

Digitized by Google

ab, dafs die überstehende Flüssigkeit von Schwefelsäure nur eben noch getrübt wird. Der traubensaure Strontian ist in Essigsäure unlöslich, leichtlöslich in Mineralsäuren. Ammoniak fällt ihn aus der salzsauren Lösung fast sogleich wieder.

0,6075 Gr. über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3605 schwefelsauren Strontian, entsprechend 0,20317 Strontian. Gefundenes Atomgewicht 1934,5.

Das Salz besteht also aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Strontian	647,29	— 33,60	— 33,44
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 43,13	— 42,90
4 „ Wasser	449,92	— 23,27	— 23,66
	1927,92	— 100,00	— 100,00.

1,093 Gr. vverloren bei 200° ohne Zersetzung 0,250 Wasser gleich 22,87 Procent.

Neutraler traubensaurer Strontian und Traubensäure.

Versuche, wie ich sie beim Baryt angeführt habe, führten zu gleichen Resultaten. Eine Traubensäurelösung löst kaum mehr traubensauren Strontian als reines Wasser.

Traubensäure, Strontian und Kali.
Traubensäure, Strontian und Natron.

Ich versuchte Doppelsalze dieser Basen nach den beim Baryt angeführten Methoden zu erhalten und gelangte dadurch zur sichern Ueberzeugung, dafs sie nicht existiren.

Traubensaurer Kalk.

$\overline{R}$, CaO + 4 aq.

Man erhält ihn durch Niederschlagen von essigsaurer Kalklösung mit Traubensäure in Gestalt eines blendend weifsen krystallinischen Pulvers; aus verdünnten Lösungen als ein Haufwerk kleiner glänzender Nadeln.

Der traubensaure Kalk wird beim Erhitzen auf 200° nicht zersetzt, er verliert dabei seinen Wassergehalt vollständig. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, seine gesättigte Lösung wird nicht von Oxalsäure, wohl aber von oxalsaurem Ammoniak getrübt; wenig löslicher ist er in kochendem. Setzt man zu Gypslösung freie Traubensäure, so entsteht sogleich kein Niederschlag, nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensaurer Kalk aus. Setzt man der Lösung Ammoniak zu, so entsteht der Niederschlag sogleich. Durch Essigsäure wird er nicht aufgelöst. Salzsäure löst den traubensauren Kalk leicht, setzt man der Lösung Ammoniak zu, so wird der gelöste augenblicklich wieder ausgeschieden. Ist die Lösung sehr verdünnt, so erscheint er erst nach einigen Augenblicken in Gestalt eines krystallinischen Pulvers, welches sich bald vollständig absetzt. Auf dieses Verhalten gründet sich, wie bekannt, die einfachste und am schnellsten auszuführende Methode, Traubensäure neben Weinsäure zu erkennen.

0,673 Gr. lufttrockener traubensaurer Kalk gaben 0,258 kohlensauren Kalk. Daraus gefundenes Atomgewicht 1648.

Das Salz besteht sonach aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Kalk	356,02	— 21,75	— 21,59
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 50,76	— 50,38
4 „ Wasser	449,92	— 27,49	— 28,03
	1636,65	— 100,00	— 100,00.

0,9475 Gr. verloren bei 200° 0,263 Wasser gleich 27,75 Procent.

Traubensaurer Kalk und Traubensäure.

Setzt man zu Kalkwasser wenig Traubensäure, so dafs die Flüssigkeit alkalisch bleibt, so entsteht auf der Stelle ein Niederschlag, der durch Zusatz von Traubensäure bis zur stark sauren Reaktion nicht wieder verschwindet. Setzt man zu Traubensäure-

Digitized by Google

lösung Kalkwasser, so dafs die Lösung sauer bleibt, so entsteht nicht sogleich, wohl aber nach einigen Augenblicken ein Niederschlag, von neutralem traubensaurem Kalk. Schon aus diesem Verhalten war zu schliefsen, dafs ein saures Kalksalz nicht existire; Versuche wie beim Baryt bestätigten die Richtigkeit des Schlusses.

Traubensaurer Kalk und Kali.

Schüttelt man trocknen traubensauren Kalk einige Minuten mit einem ziemlichen Maafs concentrirter, von Kohlensäure freier Kalilauge, so erhält man eine vollständige wasserhelle Lösung. Nimmt man die Lauge etwas zu verdünnt, so gelingt vollständige Lösung auch durch langes Schütteln mit einem Uebermaafs der Lauge nicht. Erhitzt man die klare kalische Lösung, so trübt sie sich sogleich und wird beim Kochen kleisterartig, beim Erkalten wieder völlig wasserklar. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so wird sie sogleich milchig trübe und setzt nach einiger Zeit ihren Gehalt an traubensaurem Kalk in Form eines flockigen Niederschlags vollständig ab.

Kochte ich eine concentrirte Lösung von traubensaurem Kali mit traubensaurem Kalk und filtrirte die erkaltete Flüssigkeit, so wurde sie von Oxalsäure nicht getrübt.

Digerirte ich saures traubensaures Kali mit kohlensaurem Kalk und Wasser, erhitzte zuletzt zum Kochen und filtrirte heifs ab, so enthielt die Lösung nicht mehr Kalk als eine rein wässrige und der Rückstand kein Kali. Aus diesen Versuchen erhellt, dafs traubensaures Kali mit Kalk kein Doppelsalz bildet. Wie Kali verhielt sich bei entsprechenden Versuchen Natron.

Traubensaure Magnesia.

$\overline{R}$, Mg O + 5 aq.

Erhitzt man eine Lösung von Traubensäure mit überschüssiger kohlensaurer Magnesia, so setzt die Flüssigkeit nach längerem Stehen neutrale traubensaure Bittererde in kleinen, sehr

Digitized by Google

regelmäfsigen geraden rhombischen Säulen ab. Bei raschem Erkalten der heifsen Lösung oder beim schnellen Verdampfen erhält man sie als weifses Pulver. Bittererdesalze mit Traubensäure versetzt, werden von kohlensaurem Kali sogleich, von Ammoniak nach Verlauf einiger Zeit gefällt.

Die traubensaure Magnesia verwittert in trockner Luft. Bei fortgesetztem Erhitzen auf 100° verliert sie 27,24 Procent (4 At.) Wasser, bei 200° ohne Zersetzung ihren gänzlichen Wassergehalt. In Alkohol ist sie unlöslich, in Wasser schwerlöslich. Ein Theil bedarf etwa 120 Theile von 19°, weniger kochendes, zur Lösung. Von Essigsäure wird sie nicht, von Mineralsäuren leicht gelöst. Ammoniak bewirkt in der salzsauren Lösung, wenn sie concentrirt ist sogleich, wenn sie verdünnt ist, nach einiger Zeit einen reichlichen Niederschlag von überbasisch traubensaurer Magnesia.

1,0965 Gr. lufttrocknes Salz gaben durch Glühen 0,171 Magnesia. Daraus gefundenes Atomgewicht 1654,3.

Die neutrale traubensaure Bittererde besteht sonach aus

		berechnet	gefunden.
1 At. Bittererde . . .	258,25	— 15,64	— 15,59
1 „ Traubensäure .	830,71	— 50,31	— 50,16
5 „ Wasser . . .	562,40	— 34,05	— 34,25
	1651,46	— 100,00	— 100,00.

1,003 Gr. verloren bei 200° 0,33 Wasser gleich 32,9 Procent.

Neutrale traubensaure Magnesia und Traubensäure.

Löst man 1 Atomgewicht Traubensäure und 1 Atomgewicht neutrale traubensaure Bittererde in heifsem Wasser, so erhält man beim Erkalten und Abdampfen Krystalle von neutralem Magnesiasalz und von Traubensäure, welche sich mechanisch oder durch Wasser leicht trennen lassen. Mischt man eine solche Lösung mit Alkohol, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Salz, während die Säure im Weingeist gelöst bleibt. Ein saures Magnesiasalz existirt demnach nicht.

Traubensaure Magnesia und Kali.

Kaustische Kalilauge nimmt traubensaure Bittererde leicht auf. Die Lösung wird beim Erhitzen kleisterartig, beim Erkalten nicht wieder klar. Mit Wasser läfst sie sich ohne Trübung mischen.

Kocht man saures traubensaures Kali mit kohlensaurer Bittererde und Wasser, bis die saure Reaktion verschwunden ist, filtrirt heifs und läfst die Lösung einige Tage stehen, so erhält man reine traubensaure Magnesia in regelmäfsigen Krystallen. Dampft man eine auf gleiche Weise erhaltene Lösung bei 100° ununterbrochen ab, so erhält man eine fast syrupdicke Lösung, welche auch beim Erkalten in der ersten Zeit keine Veränderung erleidet, nach einiger Zeit aber zu einer nicht krystallinischen Salzmasse gesteht, welche im Wasser selbst beim Kochen sehr schwerlöslich ist und aus welcher das Kali durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Das Verhältnifs der Basen ändert sich jedoch, je nachdem die Verbindung mehr oder weniger mit Wasser behandelt worden ist.

Traubensäure, Magnesia und Natron, Traubensäure, Magnesia und Ammoniak.

Verfährt man auf die eben angeführte Art mit saurem traubensaurem Natron oder Ammoniak, so gelangt man zu denselben Resultaten, wie beim Kali. Die schwerlöslichen Verbindungen von Natron und Magnesia, sowie von Ammoniak und Magnesia gleichen der analogen des Kali vollkommen und zeigen ebenfalls keine constanten Verhältnisse der Basen. Wie die Bildung dieser Verbindungen zu erklären sey, wurde bereits im Eingang gesagt.

Traubensaures Maganoxydul;

$\overline{R}$, Mn O + aq.

Setzt man einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Manganoxydul Traubensäure zu, so erhält man beim Verdunsten

Digitized by Google

kleine gelblichweifse Krystalle von neutralem traubensaurem Manganoxydul. Sie sind an der Luft und bei 100° unveränderlich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas weniges löslicher in kochendem. Kohlensaures Kali schlägt die heifs gesättigte Lösung nach einiger Zeit nieder. Salzsäure löst traubensaures Manganoxydul leicht, die Lösung wird von Ammoniak nicht, von kohlensaurem Kali sogleich gefällt. Ebenso verhält sich eine Auflösung eines Manganoxydulsalzes, der man Traubensäure zugesetzt hat.

0,61 Gr. traubensaures Manganoxydul wurden durch Glühen zersetzt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt. Der erhaltene Niederschlag gab geglüht 0,207 Manganoxydul-Oxyd. Daraus berechnetes Atomgewicht 1411.

Das Salz besteht demnach aus

		berechnet.		gefunden.
1 At. Manganoxydul . .	445,89	— 32,10	—	31,52
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 59,80	—	58,80
1 „ Wasser	112,48	— 8,10	—	9,68
	1389,08	— 100,00	—	100,00.

Traubensaures Eisenoxydul.

Man erhält es, wenn man eine Lösung von traubensaurem Kali mit essigsaurem Kali zum Kochen erhitzt und schwefelsaure Eisenoxydullösung zusetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser ist von Anfang fast vollkommen weifs, an der Luft wird er aber bald grünlich, dann braun. Nach dem Trocknen im luftleeren Raum erhält man ein gelblich weifses Pulver. Das traubensaure Eisenoxydul löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Essigsäure, in Traubensäurelösung, Mineralsäuren, Kali und Ammoniak. Die sauren Lösungen werden nicht von Alkalien, die alkalischen nicht durch Säuren gefällt.

Traubensaures Eisenoxyd.

Digerirt man Traubensäure mit Wasser und überschüssigem Eisenoxydhydrat, so erhält man unter Abscheidung einer basi-

Digitized by Google

schen Verbindung eine rothbraune Lösung, welche beim Abdampfen zuerst noch kleine Mengen der basischen Verbindung absetzt und endlich eine gummiartige braune Masse zurückläfst, welche beim Trocknen hart und leicht zerreiblich wird. Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich, die Lösung wird nicht von reinen und kohlensauren Alkalien, wohl aber von Ferrocyankalium gefällt. Alkohol schlägt das aufgelöste Salz vollständig nieder.

Traubensäure, Eisenoxyd und Kali.

Digerirt man saures traubensaures Kali mit überschüssigem Eisenoxydhydrat, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche beim Abdampfen ein basisches Salz in Form eines hellgelben Pulvers absetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt bei fernerem Verdunsten klar und hinterläfst eine braunschwarze, körnige, krystallinische, zerfliefsliche Masse, welche sich unter Abscheidung einer neuen Portion der basischen Verbindung leicht in Wasser löst. Die braungelbe Lösung reagirt schwach alkalisch und wird von Kali gar nicht, von Ferro- und Ferrid-Cyankalium nicht sogleich und nur sehr unvollständig gefällt.

Die genannte basische Verbindung ist ein schweres, sandig anzufühlendes hellgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Traubensäurelösung nimmt es ziemlich leicht auf. Kalilauge löst es in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung scheidet beim Erhitzen einen reichlichen braungrünen Niederschlag ab. Beim Glühen verkohlt es unter Aufblähen und hinterläfst eine stark alkalisch reagirende Masse.

Traubensaures Kobaltoxydul.

Setzt man zu einer Auflösung von essigsaurem Kobaltoxydul Traubensäure und stellt die Mischung an einen warmen Ort, so erhält man nach einiger Zeit am Boden des Gefäfses schmuzzig blafsrothe Krystallkrusten, an denen keine Form zu unterscheiden ist.

Digitized by Google

Digerirt man Traubensäurelösung mit frisch gefälltem Kobaltoxydhydrat, so erhält man eine sehr sauer reagirende rothe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten ähnliche Krystallrinden absetzt, und aus der zuletzt Traubensäure krystallisirt. Das traubensaure Kobaltoxydul ist in kaltem und kochendem Wasser sehr schwer löslich, leichter wird es von Traubensäurelösung aufgenommen. Die Lösung wird von Alkalien nicht gefällt. Salzsäure löst es leicht. Setzt man der rothen Lösung reines oder kohlensaures Kali oder Ammoniak zu, so erhält man Niederschläge, die sich im Ueberschufs der Fällungsmittel wieder lösen. Die klaren alkalischen Flüssigkeiten trüben sich jedoch bald und setzen schmutzig bläuliche Niederschläge ab. Kalilauge löst traubensaures Kobaltoxydul mit sehr schön veilchenblauer Farbe, die Lösung verändert sich nicht beim Kochen, nach einiger Zeit aber, schneller beim Vermischen mit Wasser, setzt sie einen schmutzigblauen Niederschlag ab und wird farblos.

Traubensäure, Kobaltoxydul und Kali.

Digerirt man eine erwärmte Lösung von saurem traubensaurem Kali mit überschüssigem Kobaltoxydulhydrat, so erhält man eine sehr schöne rothe neutrale Flüssigkeit, welche beim Verdunsten trüb wird und eine blafsrothe, formlose, in Wasser schwer, in Traubensäurelösung und Kalilauge leicht lösliche Krystallkruste absetzt, welche Kobaltoxydul und Kali enthält. Letzteres läfst sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen.

Traubensaures Nickeloxyd.

$\overline{R}$, Ni O + 5 aq.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von essigsaurem Nickeloxyd Traubensäurelösung, so erhält man beim Verdunsten ein in schön grünen, zu Gruppen vereinigten, vierseitigen Nadeln krystallisirtes Salz von obiger Zusammensetzung. Das traubensaure Nickeloxyd verwittert in trockner Luft sehr langsam, schnell bei 100°. In Wasser, auch kochendem, ist es sehr

Digitized by

schwer löslich, leichter wird es von Traubensäurelösung aufgenommen. Salzsäure löst es schnell. Kohlensaures Kali erzeugt in der Lösung einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Kalilauge löst es mit grüner Farbe. Die Lösung trübt sich beim Erhitzen und wird beim Erkalten nicht wieder hell.

0,6535 Gr. lufttrocknes Salz gaben durch Glühen, Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, Niederschlagen der Lösung mit Kali und Glühen des Niederschlages 0,1665 Nickeloxyd, woraus sich als Atomgewicht 1840 berechnet.

Das Sals besteht demnach aus

		berechnet.	gefunden.
1 At. Nickeloxyd . . .	469,68	— 25,21	— 25,47
1 „ Traubensäure . .	830,71	— 44,59	— 45,08
5 „ Wasser	562,40	— 30,20	— 29,45
	1862,79	— 100,00	— 100,00.

Die Ursache, aus welcher die gefundene Menge des Nickeloxyds die berechnete etwas übersteigt, ist die, dafs das Salz beim Trocknen über Schwefelsäure etwas Wasser verloren hatte.

Traubensäure, Nickeloxyd und Ammoniak.

Digerirt man saures traubensaures Ammoniak mit überschüssigem kohlensaurem Nickeloxyd, so erhält man eine grüne Lösung, aus welcher sich beim Verdunsten eine flockige, grüne Masse abscheidet, welche Nickeloxyd und Ammoniak enthält. Letzteres läfst sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen.

Traubensaures Zinkoxyd.

Fügt man zu einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd Traubensäure, so erhält man sogleich einen sehr gelatinösen Niederschlag von traubensaurem Zinkoxyd, der auch beim Kochen seine Beschaffenheit nicht ändert. Er trocknet zu einer etwas zähen, weifsen Masse ein und ist in Wasser fast unlöslich. Traubensäurelösung nimmt ihn leichter, Salzsäure leicht auf. Die Lösungen werden von Ammoniak im Ueberschufs nicht, von kohlen-

Digitized by Google

saurem Kali sogleich gefällt. Der Niederschlag löst sich leicht in Kalilauge.

Traubensaures Bleioxyd.

Erhitzt man Traubensäurelösung zum Sieden, setzt essigsaure Bleilösung zu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet und filtrirt kochend, so erhält man beim Erkalten eine höchst geringe Menge kleiner spiefsiger Krystalle. Setzt man mehr Bleizuckerlösung zu, so erhält man einen blendend weifsen krystallinischen Niederschlag von neutralem traubensaurem Bleioxyd. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Löslichkeit wird durch Traubensäure kaum vermehrt. Salpetersäure löst es leicht. Kohlensaures Kali erzeugt in der Lösung einen im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Kali und Ammoniak lösen das traubensäure Bleioxyd leicht.

Vermischt man Lösungen von neutralem traubensauren Kali und von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen keine Spur Kali enthält, sondern reines traubensaures Bleioxyd ist.

Traubensaures Kupferoxyd;

$\overline{R}$, CuO + 2 aq.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd Traubensäure, so erhält man neutrales traubensaures Kupferoxyd in Form kleiner vierseitiger Nadeln von schön hellblauer Farbe. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich, so dafs die heifs gesättigte Lösung von Ammoniak noch deutlich lasurblau gefärbt wird. Kali färbt sie heller blau, die Flüssigkeit trübt sich beim Kochen nicht. Traubensäure vermehrt die Löslichkeit des Kupfersalzes kaum. Salzsäure nimmt es leicht auf, die Lösung wird von Kali schön blau gefärbt und auch beim Kochen nicht gefällt. An der Luft ist das traubensaure Kupfer unveränderlich, bei 100° verwittert es.

Digitized by Google

0,8265 Gr. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben durch Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen 0,261 Kupferoxyd, daraus berechnetes Atomgewicht 1567. 1,0755 Gr. gaben ferner durch Verbrennen mit Kupferoxyd 0,766 Kohlensäure, entsprechend 0,5755 Traubensäure und 0,323 Wasser. Aus dem Kohlenstoff berechnetes Atomgewicht 1551,11.

Das Salz besteht sonach aus

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
1 At. Kupferoxyd	495,70 —	31,95 —	31,58 —	31,93
1 „ Traubensäure	830,71 —	53,55 —	52,95 —	53,51
2 „ Wasser . .	224,96 —	14,50 —	15,47 —	14,56
	1551,37 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Traubensäure, Kupferoxyd und Kali.

Erwärmt man saures traubensaures Kali mit Wasser und setzt kohlensaures Kupferoxyd zu, bis die letzten Portionen ungelöst bleiben, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit von tief himmelblauer Farbe. Beim Verdunsten über Schwefelsäure setzt sie bald blaue, häutige Krusten an den Wänden und an der Oberfläche ab, welche keine krystallinische Struktur zeigen. Dieselben lösen sich sehr schwierig in kaltem wie kochendem Wasser und enthalten Kupferoxyd und Kali. Letzteres läfst sich durch Auswaschen nicht entfernen.

Traubensaures Quecksilberoxydul.

Man erhält es durch Zusatz von Traubensäure zu salpetersaurer Quecksilberoxydullösung in Form eines blendend weifsen, schweren Pulvers.

Das traubensaure Quecksilberoxydul wird am Sonnenlicht in wenigen Minuten graubraun, ist in Wasser und Traubensäurelösung unlöslich, leichtlöslich in Salpetersäure. Ammoniak fällt

Digitized by Google

die Lösung hellgrau, kohlensaures Kali in der Kälte olivengrün, beim Kochen schwarz.

Traubensaures Chromoxyd.

Digerirt und kocht man Traubensäure mit Chromoxydhydrat, so erhält man eine violette Lösung von sehr saurer Reaktion, welche beim Abdampfen eine violette in Wasser wieder lösliche krystallinische Masse hinterläfst. Die Lösung wird von reinen und kohlensauren Alkalien schön grün gefärbt, von Kalkwasser vollständig gefällt. Mit Alkohol vermischt wird sie trübe, es scheidet sich ein violetter Niederschlag ab, der beim Trocknen fast schwarz wird. Er ist in Wasser unlöslich, leichtlöslich bei Zusatz von Traubensäure.

Traubensäure, Chromoxyd und Kali.

Erhitzt man eine Lösung von saurem chromsaurem Kali zum Kochen und setzt der Lösung nach und nach Traubensäure zu, so entsteht lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und man erhält eine schwärzlich grüne Flüssigkeit mit violettem Schimmer, welche beim Abdampfen eine leicht zerreibliche, nicht krystallinische, schwärzliche, in Wasser wieder lösliche Masse zurückläfst. Die Lösung wird von Kali schön grün gefärbt, von Kalkwasser vollständig gefällt.

Vorläufige Notiz über einige neue organische Phosphorverbindungen;

von Professor *W. C. Zeise.*

(Aus den Verhandlungen der Versammlung skandinavischer Naturforscher zu Kopenhagen im J. 1840, übersetzt von Dr. Wiggers.)

Bis vor ein Paar Decennien richtete man die Aufmerksamkeit fast nur auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stick-

Digitized by Google

stoff als wesentliche Bestandtheile von organischen, zusammengesetzten Stoffen. Später zeigte es sich vom Chlor, Jod, Brom und endlich sogar vom Schwefel, Platin und Arsenik, dafs sie dieselbe Rolle spielen können. In Rücksicht auf den Phosphor, als Bestandtheil einer organischen Verbindung, wufste man, wenn die Weinphosphorsäure ausgenommen wird, eigentlich nichts; denn die von Kane beim Aceton angegebene Verbindung von unterphosphoriger Säure und Aceton ist nur unbestimmt beschrieben, abgesehen davon, dafs es andern nicht glücken wollte, sie nach der von Kane angegebenen Methode hervorzubringen.

Bei einigen Versuchen mit Acechlorplatin, Alkochlorplatin und Quecksilbermercaptid mit Phosphor wurde ich zu einer Reihe von Untersuchungen über das Verhalten des Phosphors zu Aceton, Aether und zu einigen ähnlichen Stoffen geführt. Meine erste hierhergehörige Beobachtung bestand darin, dafs eine längere Zeit aufbewahrte Lösung des Phosphors in Aceton sehr stark sauer geworden war, und bei der Verdünnung mit Wasser und Neutralisirung mit Baryt ein sehr schwer auflösliches und ein leicht auflösliches Salz lieferte. Ich erkannte die Säure in diesem letzteren Salze als eine Verbindung von Phosphor, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, und sie zeigte in jeder Beziehung das den organischen Zusammensetzungen eigenthümliche Verhalten.

Wiewohl jene Auflösung von Phosphor in Aceton in einer wohl verschlossenen Flasche gestanden hatte, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, dafs die Bildung der Säure durch den Zutritt der Luft veranlafst seyn könnte. Ein in dieser Beziehung angestellter Versuch mit einer neuen Lösung von Phosphor in Aceton, welche unter eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke gestellt worden war, schien inzwischen diese Vermuthung nicht zu bestätigen, insofern sich dabei fast keine Gas-Absorption zu erkennen gab. Diese Absorption wurde auch nicht wahrgenommen, als ich durch eine dritte Portion Sauerstoffgas strömen liefs.

Digitized by Google

Ich untersuchte daher nun das Verhalten beim völligen Ausschlufs der Luft auf die Weise, dafs ich eine Portion der Auflösung in einem Strom von Kohlensäuregas abdestillirte und eine andere Portion in luftleerem Raum über Schwefelsäure eintrocknen liefs. In beiden Fällen bekam ich einen syrupartigen, schwach gelb gefärbten Rückstand, der in hohem Grade sauer war, und welcher sich mit Baryt ebenso verhielt, wie vorhin angeführt worden ist. Auch fand ich nun bei öfterer Wiederholung des Versuchs, dafs eine, einige Zeit aufbewahrte und sorgfältig von der Luft abgeschlossene Lösung von Phosphor in Aceton sehr sauer geworden war.

Es ist also entschieden, dafs bei Wechselwirkung von Phosphor und Aceton eine eigenthümliche, phosphorhaltige, organische Säure gebildet wird. Aber auf welche Weise geschieht dieses wohl? Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt mit dem Destillat von der in Kohlensäure eingedampften Auflösung, um zu erkennen, ob darin ein neues Produkt enthalten sey; konnte aber, bis jetzt wenigstens, nichts anderes darin auffinden, als unverändertes Aceton und ein wenig mit verflüchtigten Phosphor. Das Destillat war also neutral.

Wie es scheint, besteht dann die Wirkung darin, dafs sich der Phosphor auf Kosten einer Portion des Acetons oxydirt und sich darauf mit dem desoxydirten Aceton verbindet. Die neue Säure, welche ich *Phosphacetsäure* nenne, mufs dann Phosphor enthalten, verbunden mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in denselben Verhältnissen, in welchen diese das Aceton bilden.

Die wohlfeilste Darstellungsmethode des phosphacetsauren Baryts ist, dafs man eine Auflösung von Phosphor in Aceton (wenn man will, mit Phosphor im Ueberschufs) destillirt, bis davon der Rückstand nur noch etwa $^1/_{20}$ beträgt und die Consistenz von einem dünnen Syrup hat. Beim Ausgiefsen und

Verdünnen mit Wasser wird diese Flüssigkeit stark milchig durch einen blafsgelben Niederschlag, welcher phosphorhaltig ist. Durch Filtriren kann die Flüssigkeit geklärt werden. Man neutralisirt sie nun mit starkem Barytwasser. Durch Filtriren wird das schwerauflösliche Salz abgeschieden. Um so viel wie möglich die Einmischung des schwerlöslichen Salz in der Lösung des leichtauflöslichen Barytsalzes zu vermeiden, und auf der andern Seite das Umgekehrte, d. h. die Verunreinigung der Auflösung des schwerlöslichen Salzes mit dem leichtlöslichen Salze zu verhindern, sammle ich das zuerst Durchgelaufene für sich als eine Auflösung des so gut wie reinen leichtauflöslichen phosphacetsauren Baryts; darauf wasche ich mit etwas kaltem Wasser und sammle das Durchgehende als eine gemischte Auflösung; zuletzt sammle ich das besonders, was bei einer nun vorgenommenen Auswaschung mit heifsem Wasser durchläuft, als eine Auflösung von dem so gut wie reinem schwerauflöslichen Barytsalze. — Es versteht sich von selbst, dafs das Destillat zu einer neuen Auflösung benutzt werden kann, so dafs diese Versuche nur eine geringe Menge von Aceton erfordern.

Da ich beobachtet zu haben glaubte, dafs die Auflösung des leicht auflölichen Salzes beim Eindampfen in der Wärme beim Zutritt der Luft eine saure Reaction annehme, so nahm ich die Verdampfung im luftleeren Raume über Schwefelsäure vor. Der phosphacetsaure Baryt (worunter, wenn nicht ausdrücklich etwas Anderes bemerkt wird, stets das leicht auflösliche Salz verstanden wird) wurde dabei theils als eine firnifsartige, stark an dem Gefäfs haftende Masse, theils als ein undeutlich krystallisirter Körper erhalten. Gewöhnlich wird er ungefärbt, zuweilen jedoch schwach gelblich erhalten.

Er löst sich auf's Neue fast vollständig und sehr leicht in Wasser auf und die Lösung ist unverändert neutral. In Alkohol ist er so gut wie unauflöslich, und er wird aus einer starken Auflösung in Wasser durch Alkohol ausgefällt. Eine nicht zu

Digitized by Google

starke Auflösung des phosphacetsauren Baryts gibt mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs einen braungelben Niederschlag, welcher in wenig Augenblicken in der Flüssigkeit dunkelbraun und bald fast ganz schwarz wird; in einer starken Auflösung entsteht dadurch sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. Mit Kupferchlorid gibt die Lösung einen grünlichbraunen, schlammigen oder gallertartigen Niederschlag. Quecksilberchlorid bildet einen voluminösen weifsen Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen braunen und salpetersaures Bleioxyd einen weifsen pulverförmigen Niederschlag. Chlorcalcium gibt keinen Niederschlag. Wird das feste Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird es sogleich braun und nach einiger Erwärmung damit schwarz. Beim Erhitzen des trocknen Salzes im Destillationsgefäfse bekommt man sehr bald eine ungefärbte Flüssigkeit, aber diese nur in geringer Menge, und aufserdem, wie es scheint, Gas. Bei einer Temperatur, die fast bis zum Glühen geht, wird es unter reichlicher Ausscheidung von Kohle schwarz, es zeigt sich nicht einmal beim Erhitzen in offener Luft geradezu brennbar, und gibt dabei auch keine leicht entzündliche Producte.

Die Ausfällung mit salpetersaurem Bleioxyd ist so vollständig, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Reaktion mit salpetersaurem Silberoxyd zeigt. Das phosphacetsaure Bleioxyd ist im getrockneten Zustande ein schneeweifses Pulver. Um zum Theil der langwierigen Eindampfung beim Barytsalze überhoben zu seyn, so habe ich mich vorzüglich bemüht, dieses phosphacetsaure Bleioxyd in einer, zur genaueren Untersuchung hinreichenden Menge darzustellen.

Beim Eindampfen der, Wasser und Aceton enthaltenden Flüssigkeit, erhalten bei der Verdünnung des Rückstandes von der Destillation der Phosphorauflösung in Aceton und darauf folgendem Filtriren, erhält man, geschehe die Verdampfung im luft-

Digitized by

leeren Raume über Schwefelsäure oder in freier Luft unter Beihülfe von Wärme, eine schwach braungelbe, firnifsartige Masse, die sich vollständig in Wasser wieder auflöst und in jeder Beziehung unveränderte Eigenschaften besitzt. Auch diese freie Phosphacetsäure gibt jenen, seine Farbe verändernden Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, aber weniger reichlich, wie die an Basen gebundene; auf dieselbe Weise verhält sie sich mit salpetersaurem Bleioxyd. Wird die eingetrocknete Säure einer steigenden Wärme ausgesetzt, so nimmt sie, aber erst in ziemlich starker Hitze, eine dunkelbraune Farbe an, und liefert zuletzt eine reichliche kohlige Masse. Bei der Zerstörung gibt sie einen weifsen Dampf aus. Jene geradezu eingetrocknete Säure kann im übrigen, wie leicht einzusehen ist, nicht die reine Phosphacetsäure seyn, da sie bei der Neutralisirung mit Baryt die drei verschiedenen Salze gibt.

In Betreff der beiden Salze von diesen, die man nach einigem Auswaschen der dabei gesammelten, schlammigen oder gallertartigen Masse auf dem Filtrum bekommt, so kann ich darüber Folgendes anführen: Zu einer so vollständigen Auswaschung, dafs das Durchlaufende nicht bedeutend mehr durch Schwefelsäure gefällt wird, ist eine sehr grofse Menge heifsen Wassers erforderlich. Die dabei erhaltene Auflösung gibt beim Eintrocknen eine weniger undeutlich krystallisirte Salzmasse, als das leicht auflösliche Barytsalz, und der Rückstand nimmt nicht das firnifsartige Ansehen an. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie ebenfalls einen braunen, aber weniger dunkel gefärbten Niederschlag. Mit salpetersaurem Bleioxyd bildet sie einen weifsen Niederschlag. aber dieser ist grofsflockig, nicht pulverförmig, wie der von phosphacetsaurem Bleioxyd. Mit Chlorcalcium bildet sie keinen Niederschlag. Beim Glühen gibt der Rückstand eben so wenig, wie phosphacetsaurer Baryt, leicht entzündliche Producte; aber der Rückstand von dem stark gebrannten schwer auflöslichen Salze ist weniger kohlereich, wie der von dem leicht auflös-

lichen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es auch weit weniger löslich.

Das übrig gebliebene unauflösliche Salz habe ich noch nicht genauer untersucht.

Durch diese Resultate über die Producte der Wechselwirkung zwischen Phosphor und Aceton wurde ich veranlafst, auch das Verhalten des Phosphors zum *Aether* zu untersuchen, wiewohl der Umstand, dafs eine ätherische Phosphorauflösung schon so lange Zeit bekannt gewesen und auch schon so oft zum medicinischen Gebrauch dargestellt und behandelt worden ist, fast vermuthen lassen konnte, dafs nichts Merkwürdiges dabei zu finden seyn werde.

Es hat sich inzwischen bei meinen Versuchen gezeigt, dafs der Phosphor eben so wenig unverändert von Aether aufgelöst wird, wie von Aceton, selbst wenn die Luft auf das Genügendste abgeschlossen wird. Läfst man nämlich reinen und also säurefreien Aether wohlverschlossen einige Tage mit fein vertheiltem Phosphor im Ueberschufs stehen, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche in einem Strom von Kohlensäuregas destillirt bis ungefähr $^1/_{20}$ davon übrig ist, einen Rückstand zurückläfst, der dünne Syrupsconsistenz besitzt, im höchsten Grade sauer ist, und mit Wasser zusammengeschüttelt eine Flüssigkeit liefert, die bei der Neutralisirung mit Baryt, gleichwie der Rückstand von der Aceton-Auflösung, ein unauflösliches, ein schwerauflösliches und ein leichtauflösliches Salz bildet, aber von welchen zum wenigsten die beiden auflöslichen deutlich verschieden sind von denen, welche mit Aceton und Phosphor erhalten werden. Ich nenne die mit Aether gebildete neue organische phosphorhaltige Säure, welche das leicht auflösliche Barytsalz liefert, *Phosphaethsäure;* die Menge des schwerauflöslichen und unauflöslichen Salzes ist hier verhältnifsmäfsig geringer, wie bei der Phosphacetsäure. Sie bilden zusammen eine noch gallert-

Digitized by

artigere Masse, wie die entsprechende bei der Phosphacetsäure. Auch wird der phosphaethsaure Baryt gewöhnlich mit einem schwachen Stich ins Gelbe erhalten. Derselbe trocknet zu einer undeutlich krystallisirten, an das Gefäfs fest haftenden Masse ein. Mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und Chlorcalcium verhält sich der phosphaethsaure Baryt sehr ähnlich dem phosphacetsauren Baryt. Aber das phosphaethsaure Bleioxyd bildet eine mehr zusammengeschrumpfte Masse, wie das phosphacetsaure Bleioxyd, und es wird stets mit einem schwachen Stich ins Gelbe erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der feste phosphaethsaure Baryt weit weniger gefärbt, wie der phosphacetsaure Baryt, und beim Brennen gibt er eine weit weniger kohlenreiche Masse. Bei der Zerstörung dieses Salzes entwickelt sich auch kein leicht entzündliches Product.

Merkwürdig ist es noch, dafs eine Auflösung des Phosphors in wasserfreiem Alkohol, so wie auch eine Lösung desselben in reinem Holzalkohol und im Xylit, selbst bei mehrtägigem Stehen in wohlverschlossenen Flaschen, keine Spur von dieser Reaktion zeigt, aber vielleicht wird bei der Destillation dieser Auflösungen eine Wirkung eintreten.

Die zusammengesetzten Aetherarten, wie Essigäther, habe ich noch nicht Zeit gehabt zu untersuchen.

Diese Erfahrungen über die Existenz von verschiedenen organischen Phosphorverbindungen forderten mich auf, mehreren Umständen nachzuforschen, welche ihrer Bildung günstig zu seyn schienen. Uebereinstimmend mit meinen Resultaten über die Wirkung von weinschwefelsauren Salzen und Sulfureten, versuchte ich weinschwefelsauren Baryt und unterphosphorigsauren Baryt. Wurde eine starke Auflösung von diesem Salze mit einem Zusatz von weinschwefelsaurem Baryt erhitzt, so wurde unter Abscheidung von schwefelsaurer Baryterde ein Destillat von eigenem

Digitized by Google

Geruch und saurer Reaction erhalten, aber ich habe bis jetzt keine Gelegenheit gehabt, dasselbe genauer zu untersuchen.

Ueber die Wirkung zwischen Phosphor und einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol sind vor langer Zeit einige Versuche von Sementini (Schweigg. Journ. Bd. 17. S. 384.) angestellt worden. Hierbei soll nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorigsaures Kali (was Sementini als Phosphorkali betrachtet) und mehrere nicht untersuchte Stoffe gebildet werden.

Läfst man Phosphor im fein vertheilten Zustande in einer gut verschlossenen Flasche mit einer starken Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol stehen, so erhält man nach Verlauf von ein Paar Stunden eine chocoladebraune, trübe Flüssigkeit, die dann schnell filtrirt eine braune, schlammige Masse in grofser Menge zurückläfst, während eine klare dunkelbraune Flüssigkeit durchläuft. Aber nach Verlauf von einigen Minuten ist diese Flüssigkeit wieder stark trübe durch einen Körper, welcher dasselbe Ansehen hat, wie der bereits gesammelte, von dem deshalb durch neue Filtrirung eine neue Portion erhalten wird. Die Flüssigkeit läuft wieder braun gefärbt und klar durch, wird jedoch in kurzer Zeit wieder trübe und giebt bei neuer Filtrirung wieder eine Portion von jenem braunen Körper. Dies wiederholt sich mehrere Male, endlich wird die Flüssigkeit ungefärbt und sie ist dann vielleicht nur noch eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali.

Uebergiefst man den braunen Körper auf dem Filtrum, nachdem die braune alkoholische Flüssigkeit einigermaafsen davon abgelaufen ist, sogleich mit Wasser, so wird eine stark braun gefärbte Auflösung von diesem braunen Körper erhalten, während nichts oder nur sehr wenig mit grauschwarzer Farbe unaufgelöst übrig bleibt. Setzt man Salzsäure zu der klaren braunen wässrigen Flüssigkeit, so scheidet sich ein gelber, grofsflockiger Körper in ziemlich grofser Menge ab.

Digitized by Google

Verschiebt man das Aufgiefsen des Wassers, nachdem die alkoholische Flüssigkeit durchgelaufen ist, ungefähr eine Stunde, so löst sich von dem schlammartigen Pulver, welches nun eine schmutzig graubraune Farbe angenommen hat, wenig oder nichts auf. Aber nach etwas fortgesetztem Aufgiefsen von Wasser wird dieses Pulver heller und zuletzt graugelb. Giefst man dann Salzsäure auf das Filtrum, so bekommt das Pulver bald eine rein gelbe Farbe, wie das ausgefällte.

Dieser Körper nimmt beim Trocknen an der Luft eine röthlich gelbe Farbe an. Etwas von dem ausgefällten hatte beim starken Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure eine dunkelbraunrothe Farbe angenommen. Bei ein Paar Portionen, welche ich auf dem zusammengefalteten Filtrum in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gelegt hatte, beobachtete ich, dafs es an den Spitzen des Filtrums schwarz und wie verkohlt wurde. Er ist unauflöslich in Alkohol. Beim Erhitzen in einer Retorte gibt er ohne sichtbare Zerstörung einen weifsen Nebel, der nicht leicht entzündlich ist und sich zu einem fast pulverförmigen weissen Körper verdichtet. Beim stärkeren Erhitzen kommt Phosphor, und zuletzt bleibt eine bedeutende Menge von einer kohligen Masse zurück. Ich nenne diese organische Phosphorverbindung, welche wahrscheinlich Phosphor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, *Phosoxycarbyl.*

Leitet man in jene, beim Filtriren erhaltene, braune, klare Flüssigkeit sogleich Kohlensäuregas, so scheidet sich bald eine sehr grofse Menge von einem braungrauen, wenig schlammigen Körper aus. Beim Filtriren der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit wird ein ungefärbtes Liquidum erhalten, welches beim Eindampfen eine Salzmasse zurückläfst, die, wenn sie stark erhitzt wird, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert, und welche nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali zu seyn scheint.

Der auf dem Filtrum zurückgebliebene braungraue Körper nimmt beim Auswaschen, anfangs mit Alkohol und darauf mit Wasser, eine graugelbe und dann eine rein gelbe Farbe an. In der Luft erhält er sich unverändert gelb, scheint aber im Uebrigen dem auf die angeführte Weise erhaltenen Phosoxycarbyl sehr ähnlich zu seyn.

Wird zu dem braunen klaren Filtrat schwefelsäurehaltiges Weinöl oder Oxaläther gesetzt, so erhält man bald darauf ein Gemisch von einem salzartigen Körper, welcher wahrscheinlicherweise schwefelsaures oder oxalsaures Kali ist, und einen graugelben Niederschlag, ähnlich dem durch Kohlensäure entstehenden, und eine ungefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch.

Läfst man den mit alkoholischer Kalilösung übergossenen Phosphor in einer gut verschlossenen Flasche bedeutend längere Zeit stehen, als vorhin angegeben wurde, z. B. 24 Stunden lang, so erhält man auf dem Filtrum weit weniger und dies hat dann eine graulich schwarze Farbe. Von diesem Körper löst Wasser nur wenig auf, und er nimmt durch die oben angeführte Behandlung eine unreinere gelbe Farbe an, als der braune.

Digerirt man die alkoholische Kaliauflösung kochend mit Phosphor im Ueberschufs, anstatt dafs man die Wirkung nur bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läfst, so erhält man fast nichts von dem braunen auflöslichen Körper, aber schnell die ungefärbte Auflösung, welche, wie es scheint, nur unterphosphorigsaures Kali enthält.

Bekanntlich wird durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine merkwürdige organische Arsenikverbindung erhalten. Es ist wahrscheinlich, dafs auch der Phosphor unter ähnlichen Umständen analoge Verbindungen geben kann, aber schwerlich durch Anwendung des Phosphors als solchen, oder der phosphorigen Säure, weil diese wahrscheinlicherweise zu leicht wegrauchen. Dagegen scheint es wahrscheinlich, dafs

Digitized by

das rothe Phosphoroxyd, welches sich bekanntlich erst in sehr starker Hitze in Phosphor und Phosphorsäure zersetzt, in dieser Beziehung gute Dienste leisten werde; ich bin mit der Bereitung einer zu diesem Gebrauch geeigneten Menge dieses Oxyds beschäftigt.

In Verbindung mit diesen Versuchen halte ich es für zweckmäfsig, einige Versuche über die Wirkung der Verbrennung des Phosphors durch Sauerstoffgas in Alkohol, Aceton, Essigsäure und mehreren organischen Stoffen anzustellen. Bei der Verbrennung unter Wasser wird bekanntlich aufser dem rothen Oxyd auch Phosphorsäure erhalten. Ist dies, wie wahrscheinlich, auch der Fall bei der Verbrennung in anderen Flüssigkeiten, so wird man auf diese Weise die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf verschiedene Stoffe bequemer, als auf andere Weise, studiren können.

Bei der Wirkung des Phosphors auf Acechlorplatin und Alkochlorplatin, das erste in Aceton und das letztere in Aether aufgelöst, so wie auch auf in Alkohol gelöstes Quecksilbermercaptid, übt der eingebrachte Phosphor merkwürdige Wirkungen aus, die verschiedene, sowohl Phosphor als auch Metall enthaltende organische Stoffe hervorbringen. Ich bedauere, noch nicht Gelegenheit gehabt zu haben, alle die dabei sich darbietenden, interessanten Verhältnisse zu studiren.

Zufolge des hier Mitgetheilten haben wir also Grund, über eine zahlreiche Reihe von organischen Phosphorverbindungen, die wahrscheinlich von mehreren Seiten interessante Resultate geben werden, Kenntnifs zu erwarten. Unter andern wird bei diesen Untersuchungen darauf zu achten seyn, ob der Phosphor in solchen Verbindungen seinem eigenthümlichen Verbindungsgesetze folge, und ob er sich als dem Radikal der Zusammensetzung angehörig darstelle, oder ob er darin, wie der Schwefel in mehreren Fällen das negative Glied bilde.

In Betracht, dafs der Schwefel mit Acechorplatin und mit

Digitized by Google

Alkochlorplatin auf nassem Wege organische Verbindungen bildet, welche denen von Phosphor analog sind, habe ich die Vermuthung, dafs Versuche mit Schwefel und Aceton oder Aether ebenfalls zur Kenntnifs neuer organischer Schwefelverbindungen führen werden.

Ueber die Veränderungen, welche das Terpentinöl oder eine damit isomerische Verbindung in Torfmooren erlitten hat;

von Prof. *Forchhammer.*

(Aus den Verhandl. der Versamml. skandinav. Naturforscher im J. 1840.)

Aus anderen Untersuchungen, welche theils von dem Verfasser angestellt, theils von anderen beobachtet worden sind, folgt, dafs Dänemark einmal mit einem Tannenwald bedeckt war, dafs diese Vegatation vor sehr langer Zeit wieder verschwunden ist, dafs wir aber keine historische Nachricht darüber haben. Es ist ferner höchst wahrscheinlich, dafs diese Vegetation in ihrer völligen Kraft war, als jene grofse plutonische Senkung stattfand, deren Spuren wir an den dänischen, deutschen, holländischen, französischen und englischen, an die Nordsee und den Canal grenzenden Küsten beobachten. Stämme und Wurzeln von diesen Tannen finden sich fast in allen unseren grofsen Torfmooren, und Candidat Steenstrup entdeckte darin Krystalle, welche dem Scheererit von Uznach in der Schweitz so sehr ähnlich sind, dafs man sie anfangs damit für identisch hielt.

Der Verfasser hat diese Krystalle genauer untersucht und hat gefunden, dafs sie aus zwei Substanzen bestehen, von denen er die eine wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie schmilzt, *Tekoretin* und die andere wegen der feinen Blätter, in welchen sie krystallisirt, *Phylloretin* nennt. Man kann sie da-

durch scheiden, dafs man die Krystalle in kochendem Alkohol auflöst, aus dem dann das Tekoretin zuerst, das Phylloretin zuletzt auskrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren können sie darauf rein dargestellt werden.

Das Tekoretin ist ungefärbt, krystallisirt in grofsen prismatischen Krystallen, schmilzt bei + 45° C., kocht ungefähr beim Siedpunkte des Quecksilbers und destillirt unverändert über. Hat bei + 11°,25 C. ein specif. Gewicht = 1,008, aber bei höherer Temperatur dehnt es sich stärker aus, als Wasser, und schwimmt dann auf dessen Oberfläche. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, schwerlöslich in Alkohol, jedoch so, dafs dieser in der Kochhitze weit mehr auflöst, als bei niedrigeren Temperaturen. Weingeist von 88 pCt. Tr. löst bei + 5° C. nur ¼ pCt. auf. Es kann über Kalium destillirt werden, ohne dafs beide Stoffe eine Veränderung erleiden, es enthält daher keinen Sauerstoff. Seine Zusammensetzung ist nach der Mittelzahl von zwei sehr nahe übereinstimmenden Analysen = C. 87,17 und H. 12,84, seine Formel ist = C_5 H_9 und die danach berechnete Zusammensetzung = C. 87,19 und H. 12,81.

Wiewohl es als eine Wasserstoffverbindung des Terpentinöls betrachtet werden kann und danach = C_5 H_8 + H geschrieben werden müfste, so ist doch diese Zusammensetzung wenig wahrscheinlich, weil Chlor auf das Terpentinöl so einwirkt, dafs ein Theil davon zersetzt wird und Wasserstoff abgibt, der in Verbindung mit dem Chlor und einem Theil des unzersetzten Terpentinöls, Terpentincampher bildet, und dieser Körper nicht durch Chlor aus dem Tekoretin gebildet wird. Es ist daher wahrscheinlich eine unmittelbare Verbindung der angeführten Bestandtheile.

Das Tekoretin nimmt Chlor auf und jedes Atom Chlor treibt 1 Atom Wasserstoff aus, welches als Salzsäure weggeht. Der Verfasser überzeugte sich von diesem Verhalten theils durch Vergleichung der Mengen von aufgenommenem Chlor und von

Digitized by Google

gebildeter Salzsäure, wobei er fand, dafs die Quantitäten gleich waren, theils durch eine Analyse des Produkts von dieser Einwirkung des Chlors auf Tekoretin, wobei er sich überzeugte, dafs jedes Atom Chlor ein Atom Wasserstoff ausgetrieben hatte. Aber dieses Product ist ein Gemisch von verschiedenen Substanzen; es glückte eine davon einigermaafsen rein zu bekommen, was für die übrigen aufgegeben werden mufste.

Es ist sehr schwierig, das Tekoretin vollkommen mit Chlor gesättigt zu erhalten, weil die Verbindung in demselben Maafse schwieriger schmelzbar wird, als sie Chlor aufnimmt und Wasserstoff verliert. Er bewirkte nur dadurch eine vollständige Sättigung, dafs er das Tekoretin, welches bereits der Einwirkung von Chlor ausgesetzt gewesen war, in Aether auflöste, diese ätherische Lösung auf kleine Quarzstücke gofs, den Aether verdampfen liefs und nun diese mit Chlortekoretin übergezogenen Quarzstücke bei der Siedhitze des Wassers einem Strom von Chlor aussetzte, so lange sich noch Salzsäure dabei entwickelte. Als dieses Chlortekoretin in Aether aufgelöst und die Lösung in kochenden Alkohol gegossen wurde, krystallisirte aus der kochend filtrirten Auflösung eine gelbbraune Substanz, welche aus C_{40} H_{44} Cl_{16} + H_2O bestand. Das Hydrat, welches also gebildet worden war, entspricht mithin einer Wasserstoffverbindung, welche auf 40 Atome Kohlenstoff 60 Atome Wasserstoff enthielt. Es folgt daraus ferner, dafs die zurückgebliebene Verbindung, welche ein braunes Oel ist, eine weit gröfsere Menge von Wasserstoff oder Chlor, in Verhältnifs zum Kohlenstoff, enthalten mufs.

Das Tekoretin wird durch Salpetersäure in Oxalsäure, welche auskrystallisirt, und in ein braunes Harz, welches Stickstoff zu enthalten scheint, verwandelt.

Phylloretin. Das Phylloretin schmilzt bei + 87°,5 C., kocht beim Siedepunkte des Quecksilbers, ist ungefärbt und krystallisirt in glimmerartigen, übrigens unbestimmbaren, biegsamen Blättern. Ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, löst

Digitized by

sich in Alkohol in gröfserer Menge auf als das Tekoretin. Das Phylloretin kann über Kalium destillirt werden, ohne dafs es sich verändert. Seine Zusammensetzung ist nach der Mittelzahl von zwei sehr nahe übereinstimmenden Analysen = C 90,18, H 9,24, und seine Zusammensetzung also entweder = C_{20} H_{24}, oder = C_{20} H_{25}, die erste Formel gibt eine Zusammensetzung von C 91,08, H 8,92 und die letzte = C 90,74, H 9,26. Die vorhin angeführte Mittelzahl von den Versuchen gibt, wenn sie auf 100 Theile berechnet wird, = C 90,70, H 9,30. Wiewohl diesemnach die Zusammensetzung vollkommen mit der Formel C_{20} H_{25} = C_4 H_5 übereinstimmt, so hält es der Verfasser doch für wahrscheinlicher, dafs die Formel = C_{20} H_{24} = C_5 H_6 ist. Diese beiden Verbindungen füllten nämlich die ursprünglichen Oeffnungen in den Intercellulargängen der Stämme, den Zwischenraum zwischen Rinde und Holz und die Risse in dem Holze, sie sind nicht verbunden mit einer oxydirten Terpentinölverbindung, und es wird daraus höchst wahrscheinlich, dafs sie entstanden sind, durch Verflüchtigung des Terpentinöls, dessen Bestandtheile sich auf eine andere Weise geordnet haben. — Nimmt man nun an, dafs die Zusammensetzungsformel des Phylloretins = C_5 H_6 ist, so wird die Zersetzungsformel sehr einfach, nämlich:

3 Atome Terpentinöl { C 15 { C 5, H 6 } Phylloretin. ; H 24 { C 10, H 18 } Tekoretin. }

Man sieht leicht ein, dafs eine ähnliche Zersetzungsformel aufgestellt werden kann, wenn das Phylloretin aus C_4 H_5 besteht, aber sie wird viel zusammengesetzter, wie diese.

Das Phylloretin verhält sich gegen Chlor und Salpetersäure im Allgemeinen wie das Tekoretin, aber der Verfasser hat diese Verbindungen nicht genauer untersucht.

Xyloretin. Wenn man das fossile Tannenholz mit starkem

Weingeist auszieht, die Lösung verdampft, den Rückstand mit Aether auszieht und die ätherische Lösung langsam verdampfen läfst, so krystallisirt daraus ein weifses Harz, welches der Verfasser *Xyloretin* nennt, weil es vorzüglich in dem fossilen Tannenholz enthalten ist.

Das Xyloretin krystallisirt in etwas undeutlichen Formen, die prismatisch zu seyn seheinen. Es schmilzt bei + 165° C. und kann ohne Zersetzung nicht verflüchtigt werden. Es ist ungefärbt, unauflöslich in Wasser, leichtauflöslich in Alkohol und Aether. Seine Zusammensetzung ist nach einer Mittelzahl von 5, nur wenig von einander abweichenden Analysen = 78,97 Kohlenstoff, 10,87 Wasserstoff und 10,16 Sauerstoff, wonach die Formel = C_{40} H_{66} O_4 seyn würde, welche 79,02 Kohlenstoff, 10,64 Wasserstoff und 10,34 Sauerstoff gibt. Das Xyloretin ist hiernach von Sylvinsäure durch 2 Atome Wasserstoff verschieden; aber diese 2 Atome Wasserstoff machen eine so geringe Gewichtsverschiedenheit, dafs man wohl fragen könnte, ob die Analysen einen so hohen Grad von Zuverlässigkeit verdienen, dafs ein so geringer Unterschied dadurch entschieden werden könnte.

In Beziehung darauf bemerkt der Verfasser, dafs die Analysen mit der gröfsten Sorgfalt angestellt worden seyen, um das hygroscopische Wasser zu vermeiden, dafs der hohe Schmelzpunkt des Xyloretins eine völlige Austrocknung gestatte, und dafs endlich kein einziger von allen Versuchen eine Wasserstoff-Quantität gegeben habe, welche geringer wäre, wie die, welche nach der Formel darin enthalten seyn sollte. Zu diesen Gründen kommt noch der, dafs das Xyloretin ein Hydrat ist; denn wenn man es mit Kalium schmilzt, so entwickelt es Wasserstoff und die übrig bleibende Substanz geht mit dem Kali eine Verbindung ein, welche in Alkohol auflöslich ist und bei der Verdampfung des Auflösungsmittels auskrystallisirt.

Der Verfasser hat noch nicht Gelegenheit gehabt, diese Verbindungen genauer zu untersuchen, aber es wird nach den an-

Digitized

geführten Experimenten im hohen Grade wahrscheinlich, dafs die Formel des Xyloretins = C_{40} H_{64} O_3 + H_2O ist, und dafs also das Xyloretin eine niedrigere Oxydationsstufe desselben Radicals ist, welches in der Sylvinsäure enthalten ist.

Das Wasser wird nicht durch die Verbindung des Xyloretins mit Silberoxyd ausgeschieden; die Analyse der Verbindung bietet im Uebrigen nicht viel Interesse dar, da es scheint, als werde ein Gemisch von einem neutralen Salz und einem basischen Salze ausgefällt, was die Analysen unsicher macht.

Das braune Oel, welches das Xyloretin begleitet, wurde bei einer Analyse zusammengesetzt gefunden aus C_{40} H_{64} O_3, und es würde, wenn man sich auf die Analyse verlassen dürfte, eine dem Xyloretin entsprechende Verbindung ohne Wasser seyn. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dafs dieses Oel eine reine Verbindung sey, so hat der Verfasser diese Untersuchungen nicht fortgesetzt.

Boloretin. Beim Auskochen des fossilen Tannenholzes und dessen Rinde mit Alkohol scheidet sich beim Erkalten ein graubraunes Pulver aus der Lösung ab, welches durch wiederholte Auflösung und Abkühlung gereinigt wird. Der Verfasser hat diese Substanz wegen ihres erdigen Ansehens Boloretin genannt.

In weit gröfserer Menge erhält man das Boloretin aus einer grauen Substanz von ganz erdigem Ansehen, welche sich in grofser Menge in hohlen fossilen Tannenstämmen findet. — Man reinigt diese durch wiederholte Auflösungen in kochendem Weingeist, und scheidet die letzte Portion von fremden Substanzen durch essigsaures Bleioxyd ab, welches so lange zugesetzt wird, als dadurch noch ein brauner Niederschlag entsteht, worauf man die Auflösung kochend filtrirt, die Substanz sich ausscheiden läfst, diese wieder in kochendem Alkohol auflöst, welchem man eine kleine Menge Salzsäure zugesetzt hat, die das Blei ausscheidet, welches noch vorhanden seyn konnte.

Das Boloretin krystallisirt nicht, schmilzt zwischen + 75° und + 76° C.

Bevor der Verfasser die Analysen von dem Boloretin anführt, bemerkt er, dafs diese Substanz nicht nur in der erdigen Masse aus hohlen fossilen Tannenstämmen vorkomme, sondern dafs sie auch in einer Torfart von Jylland enthalten sey, welche Lyseklyn genannt wird. Sie findet sich ferner in frischen und abgefallenen Nadeln der Nadelhölzer.

Das Boloretin aus Fichtennadeln bestand aus 73,46 Kohlenstoff, 11,50 Wasserstoff und 15,04 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{40}\ H_{77,2}\ O_{6,3}$, die wiederum der Formel $C_{40}\ H_{64} + O_{6,5}\ H_{13}$ entspricht.

Das Boloretin aus Lyseklyn von Jylland gab 74,19 Kohlenstoff, 11,84 Wasserstoff und 13,97 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{40}\ H_{78}\ O_{5,7} = C_{40}\ H_{64} + O_6\ H_{12}$. Eine andere Portion des Boloretins aus Lyseklyn gab 75,50 Kohlenstoff, 11,70 Wasserstoff und 12,80 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{40}\ H_{75}\ O_5 = C_{40}\ H_{64} + O_5\ H_{10}$.

Diese Analysen zeigen sehr deutlich, dafs das Boloretin ein Hydrat von Terpentinöl ist, aber sie legen zugleich dar, dafs das Wasser in diesem Hydrat auf verschiedene Weise gebunden ist, indem nämlich die Wasserquantität in diesen 3 Analysen von 5 bis 6½ Atomen abwechselt, ohne dafs in den Eigenschaften der Substanz etwas Wesentliches verändert wird. Dieses Wasser, welches ohne wesentliche Veränderung der Eigenschaften aus dem Boloretin ausgetrieben werden kann, scheint die Hälfte von dem Wasser der zweiten Boloretinanalyse auszumachen. Ich habe nämlich das Boloretin aus frischen Fichtennadeln drei Monate lang mit Weingeist bedeckt stehen gelassen und darauf wieder gesammelt, mit Wasser gekocht, getrocknet und geschmolzen. Seine Zusammensetzung war nun = 79,60 Kohlenstoff, 11,01 Wasserstoff und 9,39 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{40}\ H_{68}\ O_{3,6}$, und sie ist wahrscheinlicherweise = C_{40}

Digitized by

$H_{64} + O_3 H_6$, also so, dafs hier nur 3 Atome Wasser mit dem Terpentinöl verbunden waren.

Wenn man die Substanz, welche sich in rectificirtem Terpentinöl absetzt, sammelt, in kochendem Alkohol auflöst, die Lösung filtrirt und stehen läfst, so scheidet sich daraus langsam eine Substanz in grauweifsen Flocken ab, welche Boloretin zu seyn scheinen, die aber wegen Mangel an hinreichender Menge nicht analysirt werden konnte.

Bei den Analysen des Boloretins ist bereits angeführt worden, dafs es in frischen und abgefallenen Fichtennadeln enthalten sey; der Verf. hat diese Untersuchungen mit Fichtennadeln in verschiedenem Entwickelungszustande angestellt. In ganz frischen Fichtenschüssen findet sich etwas davon; seine Menge nimmt mit dem Alter der Fichtennadeln zu und der Verf. hat die gröfste Menge aus Fichtennadeln erhalten, welche um Weihnachten abgenommen worden waren.

Zu diesen Untersuchungen über das Boloretin wurde der Verf. veranlafst durch eine Betrachtung über die Rolle, welche dieser Körper, wie er glaubte, bei der Vegetation spielen könnte. Bekanntlich legt die Natur in vielen Pflanzen Stärke nieder, worin sie für verschiedene Bedürfnisse bei der Vegetation Nahrungsstoff aufbewahren will; so in dem Saamen, um die junge Pflanze zu ernähren; in den knolligen Wurzeln, um den jungen Schöfslingen hinreichende Nahrung zu geben; in dem Mark der Palmen, um Kraft zu sammeln, wenn die Blume Saamen treiben soll. Wir können ferner einigermaafsen den Cyclus construiren, welchen diese Substanzen durchlaufen, bald um Stärke zu bilden, bald die verschiedenen Gummiarten, bald die verschiedenen Zukkerarten, bald Holzstoff, und unläugbar ist diese Metamorphose in den Bestandtheilen die wichtigste, weil die dabei gebildeten Stoffe die gröfste Masse der Pflanzen ausmachen. Der Verf. nahm nun an, dafs ein anderer Kreislauf, welcher von anderen Zusammensetzungen ausgehe und zu anderen Veränderungen führe,

Digitized by Google

stattfinde in Rücksicht auf die harzigen Stoffe, und er glaubte in dem Boloretin eine Substanz gefunden zu haben, welche sich in Rücksicht auf diesen Cyclus verhalte, wie die Stärke zu den vorhin erwähnten Stoffen.

Wenn also die Natur während der Vegetation im Sommer das Boloretin in den Blättern der Nadelhölzer absetzt, so wird dieses im Frühjahrsanfang leicht sein gebundenes Wasser abgeben können, und das dabei abgeschiedene Terpentinöl kann diesen Theil des Vegetationsprocesses auf dieselbe Weise einleiten, wie die Stärke beim Keimen der Saamenkörner in Zucker verwandelt wird und die Entwickelung der Vegetation veranlafst, welche damit wieder endigt, dafs sie in den neugebildeten Saamenkörnern wieder Stärke absetzt.

Dem Verf. hat es nicht glücken wollen, das Wasser von dem Terpentinöl in dem Boloretin abzuscheiden. Destillirt man Boloretin mit wasserfreier Phosphorsäure, so erfolgt eine Zersetzung, bei der empyreumatische Oele gebildet werden.

Es ist noch übrig anzuführen, dafs das Boloretin ein wesentlicher Betandtheil des Lyseklyns ist, ein Vorkommen, welches beweist, dafs der Lyseklyn aus Fichtennadeln gebildet worden ist; dafs das Boloretin ferner in den meisten von unseren gewöhnlichen Torfarten in geringer Menge enthalten ist, dafs Mulder denselben Stoff in dem Torf in Holland entdeckt hat, und dafs es wahrscheinlicherweise an allen diesen Orten von Nadelhölzern herrührt.

Der Verf. hat zuletzt die Analysen von dem in Aether und Alkohol unauflöslichen Stoffe des Bernsteins mitgetheilt, dessen Zusammensetzung nach einer Mittelzahl von 6 Analysen = 79,69 Kohlenstoff, 10,22 Wasserstoff und 10,19 Sauerstoff ist, entsprechend der Formel C_{40} H_{64} O_4, wonach die berechnete Zusammensetzung seyn würde = 79,27 Kohlenstoff, 10,35 Wasserstoff und 10,38 Sauerstoff. Hieraus folgt also, dafs das Succinin, d. h. der in Aether und Alkohol unlösliche Stoff des Bernsteins,

Digitized by

isomerisch ist mit Sylvinsäure und Pininsäure, und dafs wahrscheinlich der Bernstein das unveränderte Harz von den Nadelhölzern der Braunkohlenformation ist. Der in Aether auflösliche Theil des Bernsteins besteht aus zwei Körpern, von denen der eine die Eigenschaften des Boloretins hat, nämlich die, dafs er in kochendem Alkohol viel löslicher ist, als in kaltem, und dafs er sich daraus beim Erkalten in Gestalt von weifsen unkrystallisirten Flocken abscheidet.

Der Verf. hat sich keine hinreichende Menge von diesem Bernstein-Boloretin verschaffen können, um eine Analyse damit anzustellen; aber er hat das Gemisch von Bernstein-Boloretin und dem in Aether auflöslichen Harz analysirt. Die Mittelzahl von zwei Aualysen hat 78,57 Kohlenstoff, 10,07 Wasserstoff und 11,36 Sauerstoff gegeben, ein Verhältnifs, an welches wohl die Meinung geknüpft werden kann, dafs es als ein Gemisch von Boloretin und einem Harz, welches dem Succinin entspricht, zu betrachten sey.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Byssus mytili; über verschiedene Producte von der Behandlung des Harns mit Salpetersäure und über die Bestandtheile der Reiskleie, Reisschalen und des Reissteins;

von *Scharling*.

(Aus den Verhandl. der Versamml. skandinav. Naturforscher im J. 1840.)

1) Der Byssus besteht, aufser ein wenig Fett von grünlicher Farbe, aus einer Masse, die am nächsten mit reiner Hornsubstanz (Keratin) verglichen werden kann. Diese Masse wird von kaltem Wasser nicht aufgelöst, kochendes Wasser löst höchst unbe-

Digitized by Google

deutend davon auf, selbst wenn es mehrere Stunden lang darauf einwirkt. Concentrirte Essigsäure wirkt stärker darauf ein, löst jedoch nicht die Fasern vollständig auf. Verdünnte Salpetersäure wirkt zerstörend ein, aber weder durch sie, noch durch concentrirte Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Concentrirte Salzsäure bildet bei fortgesetzter Erwärmung eine braune Auflösung, ohne dafs sich eine Spur von der eigenthümlich violetten Farbe zeigt, die Protein mit Salzsäure bildet. Die verdünnte braune Auflösung wird weder durch Cyaneisenkalium noch durch Ammoniak gefällt. Englische Schwefelsäure verkohlt die Masse nicht, aber sie bildet einen hellbraunen Brei, aus dem durch Wasser der gröfste Theil wieder gefällt wird. Ammoniakwasser bewirkt Aufschlämmung des Byssus, löst aber fast nichts auf. Kalilauge wirkt sehr auflösend; verdünnte Säuren bewirken in dieser Auflösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas einen braunen Niederschlag; Essigsäure im Ueberschufs bewirkt dagegen keinen Niederschlag. Wird Sublimat in starkem Ueberschufs zu der essigsauren Auflösung gesetzt, so entsteht ein sehr bedeutender weifser Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxyd hat dieselbe Wirkung. Eisenchlorid färbt sie roth, ungefähr so wie die Meconsäure. Gelbes Cyaneisenkalium bewirkt nichts und Galläpfelinfusion einen weifsen Niederschlag.

2) Wenn man Harn mit Salpetersäure vermischt, den salpetersauren Harnstoff abfiltrirt, und die erhaltene rothe Flüssigkeit der Destillation unterwirft, so erhält man als Rückstand in der Retorte eine Salzmasse, die aus den im Harn enthaltenen Salzen, in so weit diese nicht durch die Einwirkung der Salpetersäure verändert worden sind, und einem harzähnlichen orangegelben Körper besteht. Durch geeignete Behandlung mit Weingeist, Wasser und Aether kann dieses Harz reiner erhalten werden, ist aber dann noch zusammengesetzt; denn bereits bei + 100° wird es in mehrere verschiedene Stoffe zersetzt, welche noch nicht untersucht sind. Das Destillat enthält aufser Salpeter-

Digitized by Google

säure, Cyansäure und einer kleinen Menge eines gelbgrünen Oels, noch eine Säure, welche grofse Aehnlichkeit mit Hippursäure hat. Diese letzte Säure wird erst am Ende der Destillation bemerkbar, indem sie sich im Halse der Retorte absetzt, als ein weifser salzartiger Körper. Um eine gröfsere Menge von dieser Säure zu erhalten, wird das Destillat nach Abscheidung des Oels mit kohlensaurem Natron oder Ammoniakwasser gesättigt. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit dunkelgelb gefärbt. Hat man Natron angewandt und die Salzmasse zur Trockne eingedampft, so kann man durch Aether einen, oder vielleicht richtiger zwei Farbstoffe daraus ausziehen. Das so behandelte Salz wird getrocknet nnd mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Die Schwefelsäure mufs mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt worden seyn. Bei dieser Destillation setzt sich die Säure in einer dicken Schicht ab, die zuweilen den Hals der Retorte verstopft. Durch Sammlung der Säure auf ein Filtrum, Abwaschen derselben mit eiskaltem Wasser und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure wurde sie in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Werden diese in kochendem Wasser aufgelöst, so scheiden sie sich beim Erkalten wieder ab. Weingeist und Aether lösen die Säure mit grofser Leichtigkeit. In einem Rohr schmilzt die Säure, wenn das Rohr in kochendes Wasser getaucht wird. Die Säure wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt, sie nimmt eine dunklere Farbe an und es sublimirt sich eine Masse, die Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak enthält. In der Retorte bleibt eine kohlige Masse zurück. In einem an beiden Enden offenen Rohr erhitzt, bemerkt man keine deutliche Zerstörung, wenn die Masse schmilzt und sublimirt.

Beim Erhitzen mit Kalk wird Ammoniak entwickelt. Rauchende Schwefelsäure löst die Säure unverändert, und durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt.

Die Lösung der Säure wird beim Sättigen mit Ammoniak gelb gefärbt. Wird diese Salzauflösung bis zum Kochen erhitzt,

so färbt sie sich nach einiger Zeit rosenroth, und Wasser fällt die Säure daraus wieder aus.

Wird das Ammoniaksalz zu Eisenchlorid gesetzt, so entsteht im ersten Augenblick ein weifser dichter Niederschlag, welcher nach einigen Stunden sehr volumös wird und der freien Säure ähnlich ist.

Der Verfasser bedauerte, dafs er noch nicht Gelegenheit gehabt habe, mit dieser Säure eine Elementaranalyse anzustellen, und hoffte, durch fortgesetzte Versuche mit dieser Säure, welche er für Hippursäure*) hielt, zu einer genaueren Kenntnifs der Verhältnisse, in welchen sie zur Harnsäure, Hippursäure und Benzoësäure zu stehen scheint, zu gelangen. Der Verfasser führte ferner an, dafs er durch Destillation von eingedampftem Harn und Salpetersäure zwei Mal Benzoësäure in der Vorlage erhalten habe, dafs aber beide Male durch Unachtsamkeit des Arbeiters eine stärkere Hitze angewandt worden sey, als er gewünscht hatte. Er zeigte zugleich, dafs die Versuche eine Bestätigung der älteren Angabe von Scheele seyen, dafs durch Behandlung von eingedampftem Harn keine Oxalsäure, sondern ein saures, dem Benzoësalz ähnliches Salz gebildet werde.

Der Verf. zeigte die vorhin bemerkten Farbstoffe vor und bemerkte, dafs, wenn man zur Sättigung der Säure nicht Natron, sondern Ammoniak anwende, ein Farbstoff bei der Destillation übergeht, welcher die Bleisalze mit schön gelbrother Farbe fällt. Wird die Säure vor der Sättigung mit Ammoniak mit Bleiessig gefällt, und die gelbe von dem Bleisalze und Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit einer partiellen Destillation unterworfen, so wird anfangs eine schön gefärbte, alkalische Flüssigkeit erhalten, sehr ähnlich einer Auflösung von saurem chromsauren Kali; die zweite Portion, welche viel gröfser ist, ist zugleich viel heller und neutral; die dritte Portion ist noch

*) Spätere Versuche haben jedoch gezeigt, dafs diese Säure Chlor enthält.

Digitized by

heller und reagirt sauer. Dafs das freie Ammoniak nicht der Grund von der dunkleren Farbe ist, sieht man daraus, dafs die helleren Flüssigkeiten, eine wie grofse Menge von Ammoniak damit auch vermischt wird, nicht deutlich dunkler werden.

Zuletzt zeigte der Verf. eine harzige Masse vor, erhalten durch Behandlung des eingedampften Harns mit Aether und darauf folgendes Schütteln des Aethers mit Wasser. Dieses Harz besafs einen starken Geruch, nicht unähnlich dem Bibergeil, so wie diefs Berzelius bereits angegeben hat, und dieser Geruch scheint also eine gewöhnliche Eigenschaft des Harzes im Harn zu seyn.

3) Die dritte Reihe von Versuchen, welche der Verfasser mittheilte, betraf einige Untersuchungen der Reiskleie, Reisschalen und des Reissteins. Die Reiskleie, sowie sie als Viehfutter angewendet wird, enthält, aufser Stärke, Zucker, Gummi, Harz, Holzfaser und Extractivstoff, eine grofse Menge Oel und Kieselerde. Ein giftiger Stoff fand sich darin nicht. Die Reisschalen boten interessantere Verhältnisse dar, indem die Quantität von Kieselerde in ihrer Asche so bedeutend ist, dafs die Schalen nach ihrer Verbrennung sichtbar noch ihre ursprüngliche Form haben. 100 Theile Schalen liefern 15,62 pCt. Asche und in 100 Theilen Asche sind 93,46 Kieselerde, 1,70 Eisen und Mangan, 2,11 phosphorsaure Kalkerde und 1,97 in Wasser auflösliche Salze enthalten.

Da die einfachste Anwendung der Reisschalen unläugbar darin besteht, dafs man sie als Brennmaterial benutzt, wie dies auch auf den Reismühlen zu Christianshave geschieht, so ist es wahrscheinlich, dafs dasselbe auch in China und anderen Reisländern geschieht, wobei dann eine bedeutende Menge Kieselerde gewonnen werden mufs, die mit grofser Leichtigkeit zur Anfertigung von Glas und Porzellan, welches eine grünliche Farbe haben soll, angewendet werden kann. Der Verf. glaubt daher, dafs der sogenannte Reisstein, welcher ein Bleiglas ist, aus der Asche von Reisschalen bereitet werde; er hat selbst eine aus 15

Digitized by Google

Reisasche, 35 Bleiglätte, 6 Porzellanerde und 4 Borax bestehende Glasmasse dargestellt, welche mit dem chinesischen Reisstein grofse Aehnlichkeit hat. Das specif. Gewicht dieser Masse war = 4,5, wogegen das specif. Gewicht des chinesischen Bleiglases nur = 3,753 ist.

Ueber die Zusammensetzung des Getreidefuselöls;

von *H. Kolbe.*

Aus den Untersuchungen von Mulder*) ist hervorgegangen, dafs das Fuselöl im Branntwein aus Getreide eine andere Zusammensetzung hat, wie das im Branntwein aus Kartoffeln. Nach ihm besteht es aus Oenanthsäure, Oenanthsäureäther und einem, den eigentlichen unangenehmen Fuselgeruch bedingenden flüchtigen Oele, welches Kornöl genannt worden ist. Herr Prof. Wöhler, welcher Gelegenheit hatte, aus einer benachbarten grofsen Brennerei eine sehr bedeutende Menge von solchem Fuselöl zu erhalten, abgeschieden aus Branntwein, der aus reinem Getreide gewonnen wird, forderte mich auf, unter seiner Leitung eine Untersuchung darüber vorzunehmen. Sie hat das Resultat gegeben, dafs dieses Fuselöl in seiner Mischung wesentlich verschieden ist von dem, welches Mulder untersucht hat.

Das rohe Oel, so wie es bei der Branntweingewinnung auf dem wollenen Tuche zurückbleibt, durch welches man den aus dem Kühlrohre auslaufenden Branntwein filtriren läfst, bildet eine grünlichbraune schmierige Masse von intensivem betäubendem Fuselgeruch.

Es wurde zur Abscheidung des flüchtigen Oels und des Oenanthsäureäthers so lange mit Wasser destillirt, bis es geruch-

*) Poggendorff's Annal. Bd. XLI. p. 582. und d. Annal. Bd. XXIV. S. 248.

Digitized by

los geworden war, was allerdings Tage lange Destillationen erforderte. Der Rückstand bildete nun einen beim Erkalten erstarrenden grünen Fettkuchen, dessen Farbe natürlicherweise von Kupferoxyd aus dem Kühlrohre herrührte.

Durch Verseifen mit Alkali und Filtriren der verdünnten Lösung liefsen sich das ausgeschiedene Kupferoxyd und die übrigen Verunreinigungen vollständig trennen. Aus der kochenden Seifenlösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine fette Säure abgeschieden, welche beim Erkalten die Consistenz eines zwischen 30°—40° schmelzenden fetten Körpers annahm.

Offenbar war die Oenanthsäure, welche ich zu finden hoffte, mit einer andern Säure von höherm Schmelzpunkte gemengt. In kochendem Alkohol löste sich dieses Gemenge in allen Verhältnissen auf; beim Erkalten schied sich aus einer nicht zu verdünnten Lösung eine krystallinische Substanz in glänzend weifsen Blättchen aus, welche durch Filtriren und Auswaschen mit Alkohol dem Anschein nach völlig rein erhalten wurde. Nach gehörigem Auspressen und Trocknen im luftverdünnten Raume erhielt ich eine fette Säure mit einem Schmelzpunkt von 56° C. welcher indefs durch wiederholtes Verseifen, Ausscheiden mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol bis 60° erhöhet wurde. Dieser Schmelzpunkt, so wie das sonstige Verhalten des Körpers stimmte vollkommen mit den Eigenschaften der *Margarinsäure* überein. Die Identität wurde durch die Analyse bewiesen.

I. 0,308 Grm. dieser Magarinsäure gaben 0,846 CO_2 und 0,346 H_2O.

II. 0,3605 Grm. gaben 0,9905 CO_2 und 0,4025 H_2O.

III. 0,293 „ „ 0,800 CO_2 und 0,3315 H_2O.

	berechnet.	gefunden.		
		I.	II.	III.
34 C =	75,92	75,9	75,9	75,6
68 H =	12,39	12,5	12,4	12,6
4 O =	11,69	11,6	11,7	11,8.

Digitized by Google

Um allen Zweifel über die Natur dieser fetten Säure zu entfernen, stellte ich ihr Bleisalz dar, indem ich eine kochende Auflösung des neutralen Natronsalzes in Alkohol mit essigsaurem Blei vermischte, welches durch einige Tropfen Essigsäure neutral gemacht war. Die Lösung blieb vollkommen klar; erst beim Erkalten schied sich das Bleisalz in blendend weifsen krystallinischen Schuppen aus; nach dem Abfiltriren und Trocknen nahm es einen vollkommen sammetartigen Glanz an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich es vollkommen rein. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,764 Bleisalz gaben 0,169 Bleioxyd.

0,313 Grm. gaben 0,622 CO_2 und 0,248 H_2O.

		berechnet.		gefunden.
34 C	=	55,23	—	54,9
66 H	=	8,75	—	8,8
3 O	=	6,38	—	6,2
Pb O	=	29,64	—	30,1.

Wenn aus der Auflösung der gemischten fetten Säuren keine Margarinsäure mehr auskrystallisiren will, so enthält jene gröfstentheils noch Oenanthsäure; auch ist das Papier, zwischen dem jene ausgepreſst wurde, ganz damit getränkt. Durch kohlensaures Natron kann man sie ausziehen; aber auf keine Weise gelang es mir, sie vollkommen von der Margarinsäure zu trennen. Auch konnte ich die Gegenwart der Oenanthsäure nur durch Darstellung ihres Aethers darthun, dessen wohlbekannter Geruch keine Verwechselung zuläfst.

Das vom rohen Fuselöl abdestillirte flüchtige Oel besteht, aufser einer kleinen Menge Margarinsäure und Oenanthsäureäther, aus jenem von Mulder beschriebenen Kornöle, welches durch Destillation über kaustisches Kali von jenen Stoffen befreiet werden kann. Im Geruch, Geschmack, Farbe und sonstigen Eigenschaften stimmt es so vollkommen mit jenem überein, dafs über die Identität beider kein Zweifel bleibt.

Digitized by Google

In Betreff des Zustandes, in welchem die fetten Säuren im Fuselöle enthalten sind, ist zu bemerken, dafs beide sich im freien Zustande darin befinden; sie werden durch kohlensaures Natron vollkommen verseift, und aus der Auflösung des rohen Oels in Alkohol krystallisirt reine Margarinsäure, nachdem man das zuerst auskrystallisirende margarinsaure Kupfer abgeschieden hat. Ich habe mich durch direkte Versuche überzeugt, dafs in der That Margarinsäure in geringer, jedoch ganz bemerkbarer Menge mit Wasser überdestillirt werden kann, was bei ihrer Eigenschaft, für sich destillirbar zu seyn, zu erwarten war.

Die Margarinsäure machte in dem untersuchten Fuselöl bei weitem den gröfsten Bestandtheil aus; fast scheint es, als stände ihre Menge im umgekehrten Verhältnifs zu der des Kornöls, dessen Gehalt nur 1—2 Procent betrug, während Mulder, dessen Oel keine Margarinsäure enthielt, bedeutend gröfsere Mengen gefunden zu haben scheint.

Um zu sehen, ob das Fuselöl aus Getreide von andern entfernteren Gegenden ebenfalls Margarinsäure enthält, unterwarf ich noch ein Fuselöl der Untersuchung, welches Hr. Prof. Wöhler aus einer Brennerei zu Nordhausen erhalten hatte. Es verhielt sich in allen Stücken jenem gleich, besafs denselben Geruch, gab bei der Destillation Kornöl und bestand zum grofsen Theil aus Margarinsäure von demselben Schmelzpunkte und derselben Zusammensetzung, wie die zuerst beschriebene.

Untersuchungen über das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl;

von *A. Cahours* *).

Bekanntlich bestehen die meisten ätherischen Oele, ebenso wie die fetten Oele, aus zwei Materien, einer bei gewöhnlicher

*) Eine vorläufige Mittheilung dieser Arbeit ist Bd. XXXV. S. 312. dieser Annalen enthalten. Die Red.

Digitized by Google

Temperatur festen und einer anderen, bei derselben Temperatur flüssigen.

Da diese festen Oele gewöhnlich die Eigenschaft besitzen, zu krystallisiren und sich bei bestimmten Temperaturen zu verflüchtigen, so können sie als reine, für sich bestehende Verbindungen betrachtet werden; anders ist es mit den flüssigen Oelen, die meistentheils Gemenge mehrerer anderer Substanzen sind, welche wegen ihres gleichen Verhaltens oder ihrer leichteren Veränderung durch die Wärme sehr schwer zu trennen sind. Mehrere dieser festen Oele, wie der Camphor, das Coumarin, der feste Antheil des Pfeffermünzöls wurden sorgfältig untersucht nnd zeigen ein ganz interessantes Verhalten. In der Arbeit, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmacht, beschäftigte ich mich: 1) mit dem festen Antheil des Anisöls, des Fenchelöls und des Sternanisöls und 2) mit dem Bitterfenchelöl (essence de fenouil amer).

Durch sorgfältig ausgeführte Analysen mit verschiedenen Proben und mittelst vielfältiger chemischer Reactionen habe ich mich überzeugt, dafs die festen Antheile des Anisöls, Sternanisöls und Fenchelöls identisch sind. Als diese Thatsache einmal festgestellt war, habe ich mich allein mit dem Anisöl beschäftigt, insofern dieses die feste Materie reichlicher und um geringeren Preis lieferte; es beziehen sich aber alle in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen ebensogut auf die beiden anderen Oele.

Zur Darstellung des festen Anisöls im reinen Zustande befolgte ich nachstehende Methode: das rohe käufliche Oel, welches mehr als $^4/_5$ dieser Substanz enthält, wird zwischen Filtrirpapier gepreſst, bis dieses nicht mehr befleckt wird, hernach löst man die Materie in Alkohol von 0,85 auf. Bei zwei bis dreimal wiederholter Krystallisation erhält man ein vollkommen reines Product, von folgenden Eigenschaften:

Es ist weifs, in glänzenden Blättchen krystallisirt, von dem

des Wassers fast gleichen spec. Gewicht; riecht schwächer und angenehmer als das rohe Oel. Es ist sehr spröde, besonders bei 0°, schmilzt gegen 18° C. und siedet bei 222°, bei welcher Temperatur es sich, fast ohne Veränderung, vollständig verflüchtigt; es wird indessen gelb und die Zahlen, welche man bei der Bestimmung seiner Dampfdichte erhält, entfernen sich hinlänglich von denen der Analyse, als dafs man sich ihrer als Controle der Analyse bedienen könnte.

In der Hoffnung, zwischen dieser Materie und dem Camphor einige Analogie aufzufinden, habe ich sie einer genauern Untersuchung unterworfen. Ich will hier im Allgemeinen ihr Verhalten gegen verschiedene chemische Agentien erwähnen. Mit trocknem oder feuchten Sauerstoffgas oder Luft sehr lange Zeit in Berührung erleidet die Materie, so lange sie fest ist, keine Veränderung; wenn sie aber flüssig erhalten wird, so verändert sie sich nach und nach und verliert endlich die Krystallisationsfähigkeit. Th. de Saussure hat bekanntlich gezeigt, dafs sie sich, bei 2 Jahre lang dauerndem Versuche, verharzt.

Chlor und Brom wirken kräftig auf diese Substanz ein, und erzeugen Producte, die durch Substitution aus dem Oele hervorgehen. Concentrirte und kochende Auflösungen von ätzenden Alkalien üben, selbst bei mehrstündiger Berührung, keine zersetzende Einwirkung aus; ebenso verhält sich ihre weingeistige Auflösung. Man kann das Oel selbst mit festem Kali auf seinen Schmelzpunkt erhitzen, ohne dafs es zersetzt wird; befolgt man die von Dumas und Stafs bei ihren Untersuchungen über die wechselseitige Einwirkung von Alkalien und Alkoholen angewandte Methode, so zersetzt sich das Oel unter Bildung einer eigenthümlichen Säure, die ich nicht weiter untersuchen konnte, da die mir zu Gebot stehende Quantität zu gering war.

Starke Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure verwandeln das Oel in eine ihm isomere Substanz. Oxydirende Säuren endlich, wie Chromsäure und namentlich Salpetersäure liefern da-

mit interessante Zersetzungsproducte, welche ich später ausführlich abhandeln werde.

Um das wahre Atomgewicht des Anisöls auszumitteln, bestimmte ich sein spec. Gewicht im Dampfzustande und fünf unter sich ziemlich übereinstimmende Versuche gaben mir Zahlen, die mit den aus der Elementaranalyse abgeleiteten übereinstimmten, wenn man das alte Atomgewicht des Kohlenstoffs zu Grunde legt, bei Verbrennung der Materie mit chlorsaurem Kali, die aber keineswegs mit dem neuen Atomgewicht sich vereinigen lassen. Läfst man die Dampfdichte, die unter diesen Umständen nicht als Controle dienen kann, unberücksichtigt und geht man von den Zahlen aus, die aus der Analyse hervorgehen und die mit der salzsauren Verbindung in Einklang stehen, so erhält man eine einfache Formel, die vor einigen Jahren von Dumas angenommen wurde und die insofern merkwürdig ist, als sie mit der des Römisch-Kümmelöls identisch ist, was aber nicht mehr auffallend ist, wenn man sich erinnert, dafs die Pflanzen, welche die beiden Saamen liefern, derselben Familie, den Umbelliferen, angehören. Ich hielt defshalb die vergleichende Untersuchung beider Körper für sehr wichtig, da sie, wie man in Verfolg dieser Abhandlung sehen wird, sich ganz verschieden verhalten.

I. 0,400 des festen, durch zwei Krystallisationen aus Alkohol gereinigten Oels gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,289 Wasser und 1,189 Kohlensäure.

II. 0,440 gaben 0,320 Wasser und 1,306 Kohlensäure.

III. 0,520 einer andern Probe gaben 0,392 Wasser und 1,541 Kohlensäure.

IV. 0,360 festes, durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol gereinigtes Sternanisöl gaben 0,264 Wasser und 1,069 Kohlensäure.

V. 0,385 festes, auf gleiche Art gereinigtes Fenchelöl gaben 0,279 Wasser und 1,144 Kohlensäure.

Digitized by

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	81,08 —	80,91 —	80,82 —	80,98 —	81,03
Wasserstoff	8,00 —	8,08 —	8,36 —	8,15 —	8,02
Sauerstoff	10,92 —	11,01 —	10,82 —	10,87 —	10,95
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

und stimmt vollkommen mit der Formel C_{20} H_{24} O_2 überein.

20 At. Kohlenstoff . .	1500 —	81,08
24 „ Wasserstoff . .	150 —	8,10
2 „ Sauerstoff. . .	200 —	10,82
	1850 —	100,00.

Ich führe hier noch die Zahlen an, welche ich durch die Absorbtion von Salzsäure mit dem Oele erhalten habe; bekanntlich hat Dumas, durch dieses Mittel und durch das spec. Gewicht des Dampfs das wahre Atomgewicht des Camphors ausgemittelt.

I. 1,150 festes Anisöl absorbirten über Quecksilber, bei 0° und 9,760 B., 176,1 C. C. trocknes salzsaures Gas = 19,80 pCt. der Verbindung. Atomgewicht hieraus = 1843,5.

II. 0,900 nahmen bei 12° C. und 0,749 B. 146,5 C. C. salzsaures Gas auf, nach der Reduktion auf 0° und 0,760 B., also 138 C. C. = 19,86 pCt. Das Atomgewicht ist hiernach 1836,4.

Diese Zahlen sprechen, sowie die Analyse, für die Formel C_{20} H_{24} O_2.

Bromanisal.

Mit diesem Namen bezeichne ich die krystallisirte Substanz, welche aus der Einwirkung von Brom auf das feste Anisöl hervorgeht. Gieſst man nach und nach Brom auf das Oel, so bewirkt jeder damit in Berührung kommende Tropfen beträchtliche Temperaturerhöhung, die Farbe des Broms verschwindet, es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure; setzt

Digitized by Google

man einen geringen Ueberschufs von Brom zu und überläfst die Materie sich selbst, so erstarrt sie zu einer Masse. Bei Anwendung von kleinen Mengen Aether entzieht man dem rohen Product ein bromhaltiges Oel; der in kochendem Aether gelöste Rückstand setzt beim Erkalten Krystalle ab, die mit dem vorhergehenden Oele ein wenig verunreinigt sind; man befreit sie davon leicht durch Pressen zwischen Filtrirpapier und erneute Krystallisationen aus Aether.

In reinem Zustande ist diese Substanz farblos und bildet ziemlich grofse, stark glänzende Krystalle; sie ist geruchlos, knirscht zwischen den Zähnen, unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, löslicher in Aether. Eine Temperatur von etwas über 100° reicht hin, sie zu verändern; bei der Destillation zersetzt sie sich vollkommen, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Ueberschüssiges Brom scheint nicht darauf einzuwirken. Ich habe ihre Zusammensetzung durch folgende Analysen festgestellt.

I. 0,500 gaben 0,122 Wasser und 0,583 Kohlensäure.
II. 0,470 „ 0,112 „ „ 0,539 „
III. 0,530 „ 0,127 „ „ 0,612 „

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	31,79	— 31,28	— 31,50.
Wasserstoff . .	2,70	— 2,64	— 2,65.

was mit der Formel $C_{20}\ H_{18}\ Br_6\ O_2$ vollkommen übereinstimmt; nämlich:

20 At. Kohlenstoff . . .	1500,0	—	13,60
18 „ Wasserstoff . . .	112,5	—	2,40
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	—	4,20
6 „ Brom	2934,0	—	61,80
	4746,5	—	100,00.

Einwirkung des Chlors auf Anisöl.

Die Einwirkung des Chlors ist viel verwickelter als die des Broms. Leitet man trockenes Chlorgas in das Anisöl, so wird es rasch absorbirt, unter Erhitzung und Entwicklung von Salzsäure.

Analysirt man die Produkte der Reaktion von verschiedenen Zeiten, so findet man, dafs sie um so reicher an Chlor sind, je länger die Einwirkung gedauert hat.

Die bei dieser Zersetzung auftretenden Produkte sind bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, klebrig; ein einzigesmal erhielt ich eine Substanz, deren Zusammensetzung dem beschriebenen bromhaltigen Product entsprach.

Diese Verbindung ist farblos, in der Kälte syrupartig, in der Wärme etwas flüssiger; bei der Destillation zersetzt sie sich vollkommen, unter Entwicklung von Salzsäure und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

I. 0,540 gaben 0,184 Wasser und 0,947 Kohlensäure.
II. 0,430 „ 0,140 „ „ 0,751 „
0,520 „ 0,859 Chlorsilber.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff . .	47,82	—	47,62
Wasserstoff . .	3,70	—	3,62
Chlor	„	—	41,92.

und stimmt mit der Formel C_{20} H_{18} Cl_6 O_2 überein.

20 At. Kohlenstoff . .	1500,0	—	47,76
18 „ Wasserstoff . .	112,5	—	3,58
6 „ Chlor	1327,8	—	42,28
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	—	6,38
	3140,3	—	100,00.

Bei verlängerter Einwirkung des Chlors und Erwärmung wird eine neue Quantität Wasserstoff entzogen und eine äquivalente Menge Chlor nimmt ihren Platz in der organischen Materie ein;

Digitized by Google

man erhällt ein neues flüssiges, zähes Product, das in seiner äufseren Beschaffenheit von dem vorhergehenden nicht verschieden ist. Die Analyse dieses Productes gab folgende Zahlen:

0,420 gaben 0,116 Wasser und 0,615 Kohlensäure,
0,560 „ 1,184 Chlorsilber.

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
20 At. Kohlenstoff . .	1500,0	— 39,63	—	39,93
15 „ Wasserstoff . .	93,8	— 2,47	—	2,75
9 „ Chlor	1991,7	— 52,61	—	52,14
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	— 5,29	—	„
	3785,5	— 100,00.		

Die Einwirkung des Chlors auf das Oel ist wahrscheinlich noch nicht erschöpft, obwohl dieses letzte Product sich durch Chlor nicht mehr zu verändern scheint; in starkem Sonnenlichte läfst sich ihm wahrscheinlich eine neue Quantität Wasserstoff entziehen.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Anisöl.

Anisoin. Schüttelt man festes Anisöl mit kleinen Quantitäten concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sie sich stark und färbt sich schön blutroth. Wird die Säure tropfenweise zugesetzt und das Gefäfs hinreichend erkältet, so geht die Reaction vollkommen vor sich, ohne dafs sich eine Spur schwefliger Säure entwickelt. Bringt man die Säure in gröfserer Quantität hinzu, d. h. das drei- oder vierfache Gewicht des Oels, so wird dieses vollkommen aufgelöst. Setzt man nach 24 Stunden Wasser hinzu, so schwimmt auf der wässrigen Flüssigkeit eine ölartige Materie, die verändertes Oel ist, während eine andere Portion aufgelöst bleibt, und wahrscheinlich eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung constituirt. Diese Säure bildet mit Baryt und Kalk gummiartige Substanzen, welche ich nicht untersucht habe. Wurde die Säure in viel kleineren Verhältnissen zugesetzt, wendete man z. B. 1½ Th. Säure auf 1 Th. Oel an, so wird dieses vollständig in eine harzartige Materie verwandelt. Durch längeres Sieden mit

Digitized by

Wasser läfst sich der gröfsere Theil der anhängenden Schwefelsäure entziehen, was aber nicht vollkommen gelingt; um sie ganz rein zu haben, mufs man das rohe Product vorsichtig destilliren; man verliert aber hierdurch viel Substanz. Ein kleiner Theil geht bei der Destillation unverändert über, während der gröfsere Theil sich in eine ölartige, aromatische Materie verwandelt, die schwerer als Wasser ist.

Diese Materie, welche ich *Anisoin* nennen will, ist im reinen Zustande fest, vollkommen weifs, geruchlos, etwas über 100° schmelzbar, schwerer wie Wasser und darin unlöslich, kaum löslich in Alkohol, selbst in heifsem, löslicher in Aether und flüchtigen Oelen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe; durch Wasser wird sie daraus wieder gefällt. Die ätherische Auflösung setzt, beim freiwilligen Verdunsten kleine, krystallinische Nadeln ab. Bei Luftzutritt stark erhitzt entzündet sie sich und brennt, ähnlich den Harzen, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Bei der Destillation verflüchtigt sie sich theilweise.

Diese Substanz entsteht nicht nur mit concentrirter Schwefelsäure, sondern auch bei Berührung mit anderen starken Säuren, namentlich mit Phosphorsäure.

Einige wasserfreie Chloride, wie Zinnchlorid und Antimonchlorür bewirken, wie diefs Gerhardt beobachtet hat, in diesem Oel dieselbe Umwandlung.

I. 0,289 gaben 0,212 Wasser und 0,857 Kohlensäure.
II. 0,345 „ 0,247 „ „ 1,024 „
III. 0,380 „ 0,277 „ „ 1,130 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	80,87	80,94	81,09
Wasserstoff . .	8,15	8,03	8,09
Sauerstoff . . .	10,98	11,03	10,82
	100,00	100,00	100,00.

was mit der Formel $C_{20}\ H_{24}\ O_2$ übereinstimmt.

Man ersieht hieraus, dafs das Anisoin dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie das feste Anisöl; die Schwefelsäure hat also, bei ihrer Berührung mit dem Oele, eine isomere Modification bewirkt.

Es giebt noch andere Oele, welche durch Schwefelsäure eine analoge Umwandlung erleiden, wie der Camphor, der Salicylwasserstoff z. B.

Es scheint mir gegründet anzunehmen, dafs bei diesen Reactionen sich eine eigentliche Verbindung erzeugt, die in dem obigen Falle wahrscheinlich die Formel SO_3, $C_{20}H_{22}O + H_2O$ hat, die aber durch die spätere Einwirkung des Wassers in eine Verbindung $C_{20}H_{22}O + H_2O$ zerfällt, welche ihrer Zusammensetzung nach mit dem primitiven Oel identisch und davon nur durch die Molecularanordnung verschieden ist.

Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl.

Die Salpetersäure liefert, bei ihrer Einwirkung auf festes Anisöl, je nach ihrer Concentration, Substanzen, welche ihrer Natur, ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach wechselnd sind.

Wendet man eine Säure von mehr als 36° an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein; erwärmt man das Gemenge etwas, so entwickeln sich reichliche rothe Dämpfe, und man erhält, aber nicht immer, eine gelbe harzartige Materie, auf welche ich sogleich ausführlicher zurückkomme.

Nimmt man eine Säure von 34 oder 36°, so ist die Einwirkung ebenfalls noch lebhaft, das Oel verwandelt sich bald in eine ölartige, röthliche Materie, die viel schwerer ist als Wasser; sie zersetzt sich bei der Destillation und verschwindet bei längerer Einwirkung der Salpetersäure vollkommen; gieſst man bei diesem Zeitpunkt Wasser in die saure Flüssigkeit, so setzen sich beim Erkalten gelbe Flocken einer neuen stickstoffhaltigen Säure ab, von der sogleich die Rede seyn wird.

Digitized by Google

Wendet man endlich eine Säure von 23 oder 24° an, so ist die Einwirkung viel weniger lebhaft, als in den beiden vorhergehenden Fällen; es entstehen alsdann zwei Producte, eine gelbe harzartige Materie, deren schon erwähnt wurde, und eine neue stickstofffreie Säure, die in schönen Nadeln krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig ist und sich ihrem Verhalten nach ganz der Gruppe anreiht, welche die Benzoë- und Zimmtsäure in sich schliefst.

Anisinsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich das zuletzt erwähnte saure Product. Um es ganz rein zu erhalten, mufs man das rohe Product mit kaltem destillirtem Wasser waschen, welches nur sehr wenig davon auflöst; man löst es alsdann in Ammoniak und krystallisirt das Ammoniaksalz mehrmals um, bis es nicht mehr gefärbt ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit essigsaurem Bleioxyd erhält man ein schwerlösliches Salz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt, reine Anisinsäure liefert. Die Reinigung wird durch Sublimation vollendet.

Die Anisinsäure ist fest, farblos, geruchlos, in langen, glänzenden Nadeln krystallisirbar. Sie ist kaum löslich in kaltem, ziemlich leichtlöslich in kochendem Wasser und daraus beim Erkalten krystallisirend. Sie ist sehr leichtlöslich in Alkohol und Aether, ohne Zersetzung flüchtig, bildet mit den Alkalien und Erden lösliche, krystallisirbare Salze, mit Bleioxyd und Silberoxyd wenig lösliche, farblose Verbindungen, die sich aus kochendem Wasser in Gestalt perlmutterglänzender, krystallinischer Schuppen absetzen. Ihrem Verhalten nach steht diese Säure der Benzoë- und Zimmtsäure nahe, sie ist, wie diese, ohne Zersetzung flüchtig, fällt Eisenoxydsalze und zersetzt Eisenoxydulsalze nicht. — Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,300 gaben 0,127 Wasser und 0,699 Kohlensäure.
II. 0,440 „ 0,188 „ „ 1,023 „
III. 0,250 „ 0,107 „ „ 0,581 „
IV. 0,340 „ 0,142 „ „ 0,792 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	63,52	63,40	63,37	63,53
Wasserstoff .	4,70	4,74	4,75	4,65
Sauerstoff . .	31,78	31,86	31,88	31,82.

und führt zu folgender Formel:

16 At.	Kohlenstoff . .	1200,0	63,57
14 „	Wasserstoff . .	87,5	4,64
6 „	Sauerstoff . . .	600,0	31,79
		1887,5	100,00.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, machte ich mehrere Verbrennungen des Silbersalzes.

I. 0,348 bei 120° im leeren Raume getrocknetes anisinsaures Silberoxyd gaben 0,1455 metallisches Silber.

II. 0,600 gaben 0,250 metall. Silber.

III. 0,450, von einer anderen Bereitung gaben 0,188 Silber.

Diefs entspricht:

	I.	II.	III.	Mittel.
Silberoxyd .	44,83	44,74	44,88	44,82
Säure . . .	55,17	55,26	55,12	55,18
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Atomgewicht hieraus ist 1786,39; die Formel der wasserfreien Säure, $C_{16}\ H_{12}\ O_5$ verlangt 1775.

Die Analyse des bei 120° im leeren Raume getrockneten Blei- und Silbersalzes gab folgende Resultate:

I. 0,550 Silbersalz gaben 0,117 Wasser und 0,747 Kohlensäure.
II. 0,670 „ „ 0,143 „ „ 0,911 „
III. 0,600 „ „ 0,129 „ „ 0,813 „
IV. 0,600 „ „ 0,128 „ „ 0,817 „

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	36,99	37,08	36,95	37,13
Wasserstoff .	2,36	2,37	2,39	2,37
Sauerstoff. .	15,94	15,84	15,95	15,79
Silberoxyd .	44,71	44,71	44,71	44,71
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Die Formel verlangt:

16 At.	Kohlenstoff	1200,0 —	37,19
12 „	Wasserstoff	75,0 —	2,32
5 „	Sauerstoff	500,0 —	15,51
1 „	Silberoxyd	1451,6 —	44,98
		3226,6 —	100,00.

Anisinsaures Bleioxyd. — 0,620 gaben 0,155 Wasser und 0,828 Kohlensäure.

Kohlenstoff	36,43
Wasserstoff	2,77.

Diefs entspricht:

16 At.	Kohlenstoff	1200,0 —	36,56
14 „	Wasserstoff	87,5 —	2,67
6 „	Sauerstoff	600,0 —	18,28
1 „	Bleioxyd	1394,5 —	42,49
		3282,0 —	100,00.

Man ersieht hieraus, dafs das getrocknete Bleisalz hartnäckig ein Atom Wasser zurückhält.

Anisinsäure-Aether. — Um die Zusammensetzung der Anisinsäure zu controliren, stellte ich den Aether dar. Man erhält ihn leicht, indem man die Anisinsäure in dem 5—6fachen Gewicht absoluten Alkohols löst und die Flüssigkeit bei 60—80° mit salzsaurem Gas sättigt. Es geht bei dieser Temperatur ein Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffäther über.

Durch Wechseln der Vorlage und Destilliren der Flüssigkeit bis zur Trockne erhält man eine alkoholische Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser eine sehr schwere, ölartige Flüssigkeit gefällt wird; es ist unreines anisinsaures Aethyloxyd. Wäscht man diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit reinem heifsem Wasser, trocknet das Product über geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt es endlich über Bleioxyd, so erhält man es rein.

0,520 gaben 0,29 Wasser und 1,271 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

			berechnet.		gefunden.
20 At.	Kohlenstoff . . .	1500,0	— 67,03	—	66,76
22 „	Wasserstoff . .	137,5	— 6,15	—	6,28
6 „	Sauerstoff . . .	600,0	— 26,82	—	26,96
		2237,5	— 100,00	—	100,00.

Zersetzung der krystallisirten Anisinsäure, bei Gegenwart einer überschüssigen Base. — Die flüchtigen organischen Säuren mit 4 At. Sauerstoff wurden in den letzten Jahren sorgfältig untersucht. Die merkwürdigen Beobachtungen von Mitscherlich und Peligot über die Zersetzung der krystallisirten Benzoësäure durch einen Ueberschufs von Kalk einerseits, die neueren Versuche von Dumas und Persoz über die Essigsäure anderseits haben zur Feststellung der Regel geführt, dafs wenn eine Säure dieser Klasse der Wirkung einer mäfsigen Wärme, unter dem Einflufs eines Ueberschusses einer starken Basis ausgesetzt wird, aller Sauerstoff der Säure sich mit einer proportionalen Menge Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinigt, die mit der Base in Verbindung tritt, während die übrigen Elemente, der Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer binären Verbindung zusammentreten, welche entweicht. Diese letztere ist so zusammengesetzt, dafs wenn man ihr die bei der Base gebliebene Kohlensäure hinzu addirt, man die Zusammensetzung der angewandten Säure wieder erhält. Wenn die Verhältnisse an Säure und Base gut gewählt sind, wenn man mit wenig Materie auf einmal arbeitet, damit die Wärme gleichförmig einwirkt, so ist die Menge der Zersetzungsproducte gleich der Menge der angewandten Materie; wenigstens habe ich diefs bei der Cuminsäure und Benzoësäure bestätigt gefunden. Diese Thatsache für die Säuren mit 4 At. Sauerstoff einmal festgestellt, war es interessant zu versuchen, ob die flüchtigen Säuren mit 6 At. Sauerstoff sich unter denselben Umständen ähnlich verhalten. Die dieser Klasse von Körpern ange-

Digitized by Google

hörende Anisinsäure gab mir Gelegenheit, diese Zersetzung zu studiren.

Es konnten hier zwei Fälle eintreten; wo aller Sauerstoff, sich mit einer entsprechenden Quantität Kohlenstoff verbindend, Kohlensäure erzeugte, während die übrigen Elemente als eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff frei würden; oder auch wo nur 4 At. Sauerstoff Kohlensäure bildeten und sich eine ternäre Verbindung, mit 2 At. Sauerstoff entwickelte. Wenn die erstere Hypothese sich bestätigte, so durfte der entstehende Kohlenwasserstoff nur 2 Vol. Dampf, anstatt 4, entsprechen, oder man müfste in dem Molecül der dampfförmigen Verbindung eine Bruchzahl von Kohlenstoffatomen annehmen, was ohne Beispiel wäre; nach der zweiten Hypothese würde man dagegen eine flüchtige Verbindung mit 2 At. Sauerstoff erhalten, die 4 Vol. Dampf entspräche.

Der Versuch hat die Wahrheit dieser letzteren Hypothese dargethan, in dem uns beschäftigenden Falle haben wir folgende Reaction:

$$C_{16}\,H_{16}\,O_6 + x\,BaO = 2\,(CO_2\,BaO) + C_{14}\,H_{14}\,O_2;$$

Diefs zeigt augenscheinlich, dafs bei der Zersetzung der flüchtigen Säuren mit 6 At. Sauerstoff, bei Gegenwart einer überschüssigen Base, durch die Wärme sich 2 At. Kohlensäure bilden, während die übrigen Elemente eine ternäre, neutrale, in der Temperatur, wo sie sich bildet durch die Base nicht zersetzbaren Verbindung zusammentreten, welche frei wird.

Ich beabsichtige noch andere dieser Gruppe angehörende organische Säuren diesem Versuch zu unterwerfen, namentlich die Salicylsäure; die aus der Zersetzung dieser letzteren hervorgehenden Producte würden eine interessante Untersuchung abgeben, denn man würde haben:

$$\begin{array}{r} C_{14}\,H_{12}\,O_6 \\ -\ C_2 \qquad O_4 \end{array} = C_{12}\,H_{12}\,O_2$$

Digitized by Google

Diefs wäre entweder das Phenylhydrat von Laurent oder ein damit isomerer Körper. Die leichte Bildung von Kohlenstickstoffsäure aus Salicyl und seinen abgeleiteten Verbindungen scheint in der That anzudeuten, dafs einige Relationen zwischen diesen Verbindungen existiren können. Es wäre auch von Interesse, die Zersetzung der mit der Salicylsäure isomeren Ampelinsäure zu studiren.

Die aus der Anisinsäure erhaltene Verbindung, welche ich *Anisol* nenne, ist flüssig, farblos, sehr beweglich, über 150° siedend, von angenehmem aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit Brom und Chlor bildet sie krystallisirte, ohne Zersetzung flüchtige Producte; die Bromverbindung krystallisirt in grofsen, glänzenden Tafeln. Salpetersäure erzeugt damit ebenfalls krystallisirte Producte; rauchende Schwefelsäure bildet mit dem Anisol eine Aethersäure. Ich werde alle diese Verbindungen in einer künftigen Abhandlung beschreiben.

I. 0,415 Anisol gaben 0,256 Wasser und 1,187 Kohlensäure.
II. 0,382 gaben 1,097 Kohlensäure.
III. 0,480 „ 0,284 Wasser gaben 1,386 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	77,99	— 78,32	— 78,39
Wasserstoff . .	6,85	— „	— 6,58
Sauerstoff . . .	16,16	— „	— 15,03
	100,00		100,00.

und entspricht folgender Formel:

14 At. Kohlenstoff . .	1050,0	—	78,50
14 „ Wasserstoff . .	87,5	—	6,55
2 „ Sauerstoff . . .	200,0	—	14,95
	1337,5	—	100,00.

Nitranisinsäure. — Ich habe oben erwähnt, dafs wenn man

Digitized by Google

festes Anisöl mit Salpetersäure von 36° im Sieden erhält, bis die zuerst entstehende ölartige Materie verschwunden ist, durch Wasser aus der Flüssigkeit gelbliche Flocken gefällt werden; diese sind unreine Nitranisinsäure. Um sie rein zu erhalten, mufs man das erwähnte Product mit destillirtem Wasser waschen, bis letzteres kaum mehr sauer schmeckt; man löst alsdann in Ammoniak auf und krystallisirt das Salz bis es farblos ist. Bei Zersetzung des reinen Ammoniaksalzes mit einer Säure fällt die Nitranisinsäure nieder, die man mit destillirtem Wasser auswäscht.

Die Nitranisinsäure ist gelblich weifs, sehr wenig löslich in Wasser, selbst in heifsem. Eine kochend gesättigte wässerige Auflösung setzt die Säure beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln ab. Alkohol löst sie in der Wärme ziemlich leicht auf. Die Flüssigkeit gesteht, wenn sie hinreichend concentrirt ist, beim Erkalten zu einer Masse; ist sie aber verdünnt, so setzt sich die Säure bei der freiwilligen Verdunstung in krystallinischer Form ab. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt ein Theil der Säure als gelblich weifses Pulver, ein anderer Theil schwärzt und zersetzt sich unter Ausstofsung eines erstickenden Geruchs. Wenn man sie mit Aetzbaryt destillirt, so wird dieser glühend, es entwickeln sich reichliche schwarze Dämpfe, und es setzt sich viel Kohle ab. Diese Säure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak sehr leicht lösliche Salze; mit Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, wenig lösliche, mit Blei- und Silberoxyd unlösliche Salze.

Die Analyse der Säure gab folgende Resultate.

I. 0,400 gaben 0,111 Wasser und 0,717 Kohlensäure.
II. 0,440 „ 0,125 „ „ 0,785 „
III. 0,350 „ 0,107 „ „ 0,627 „
IV. 0,340 „ 0,101 „ „ 0,609 „
0,350 „ 23,5 C. C. Stickgas bei 13° und 0,752m B.

Digitized by Google

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	48,88	48,67	48,85	48,84
Wasserstoff . .	3,08	3,15	3,11	3,07
Stickstoff . . .	„	„	„	7,27.

und führt zu folgender Formel:

16 At.	Kohlenstoff . . .	1200,0	48,93
12 „	Wasserstoff . .	75,0	3,05
2 „	Stickstoff . . .	177,0	7,22
10 „	Sauerstoff . . .	1000,0	40,80
		2452,0	100,00.

Zur Festellung des Atomgewichts der Nitranisinsäure verbrannte ich das Silbersalz.

I. 0,550 gaben 0,1955 Silber.
II. 0,480 „ 0,171 „
III. 0,500 „ 0,177 „

	I.	II.	III.	Mittel.
Atomgewicht . .	2349	2334	2347	2343

Dieses Atomgewicht stimmt mit der Formel C_{16} H_{10} N_2 O_9 ganz überein und man ersieht hieraus, dafs die krystallisirte Säure 1 At. Wasser enthält.

0,460 nitranisinsaures Silberoxyd, worin 0,284 wasserfreie Säure, gaben 0,074 Wasser und 0,538 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

16 At.	Kohlenstoff . . .	1200,0	51,29	51,17
10 „	Wasserstoff . .	62,5	2,71	2,89
2 „	Stickstoff . . .	177,0	7,56	„
9 „	Sauerstoff . . .	900,0	38,44	„
		2339,5	100,00.	

Nitranisid. Unter diesem Namen verstehe ich die gelbe harzartige Materie, welche sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das feste Anisöl erzeugt; die Unlöslichkeit die-

Digitized by

ser Materie in den verschiedenen Vehikeln macht die Reinigung sehr schwierig. Sie schmilzt bei ungefähr 100°, zersetzt sich bei der Destillation vollkommen, entwickelt mit concentrirten Auflösungen von Alkalien gekocht, viel Ammoniak und löst sich auf, indem sie in eine schwarze der Ulminsäure analoge Säure sich verwandelt, die ich *Melanisinsäure* nennen will.

I. 0,367 gaben 0,155 Wasser und 0,712 Kohlensäure.
II. 0,360 „ 0,150 „ „ 0,690 „
III. 0,420 „ 0,169 „ „ 0,831 „
IV. 0,300 „ 0,123 „ „ 0,599 „
0,365 „ 34 C. C. Stickgas bei 10° und 0,747 B.

Diefs giebt in 100 Theilen für das Nitranisid:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	52,09	52,26	51,61	53,54
Wasserstoff . .	4,69	4,63	4,28	4,56
Stickstoff . . .	„	„	„	11,25.

Die am besten mit diesen Zahlen stimmende Formel ist C_{20} H_{20} N_4 O_{10}; es wäre festes Anisöl, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind.

20 At.	Kohlenstoff . . .	1500,0	— 50,35
20 „	Wasserstoff . .	125,0	— 4,19
4 „	Stickstoff . . .	354,0	— 11,87
10 „	Sauerstoff . . .	1000,0	— 33,59
		2979,0	— 100,00.

Der Ueberschufs an Kohlenstoff bei allen diesen Analysen rührt ohne Zweifel daher, dafs die Umwandlung nicht vollkommen vor sich gegangen ist; es schien mir übrigens ganz unmöglich auf die Zahlen der verschiedenen Analysen eine rationelle Formel zu berechnen.

Oel des bittern Fenchels (?) (Essence de fenouil amer).

Das Fenchelöl *(l'essence de fenouil amer)*, mit welchem ich meine Versuche anstellte, bestand zum gröfsten Theil aus zwei

Digitized by Google

Oelen: das eine, welches man ziemlich leicht rein erhalten kann, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl; das andere, das viel schwieriger zu reinigen ist, scheint mit dem Citron- und Terpentinöl gleich zusammengesetzt zu seyn, vielleicht aber mit verschiedener Dampfdichte.

Untersuchung des weniger flüchtigen Theils. — Dieses Oel ist selbst bei — 10° flüssig, sein spec. Gewicht ist etwas geringer, als das des Wassers, es siedet bei ohngefähr 225°. Mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure behandelt, liefert es die nämlichen Producte, wie das feste Anisöl; mit Brom bildet es ein flüssiges, klebriges Product, welches schwierig zu reinigen ist. — Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,370 gaben 0,277 Wasser und 1,111 Kohlensäure.
II. 0,406 „ 0,291 „ „ 1,204 „

Diefs entspricht:

	I.		II.		berechnet.
Kohlenstoff . .	81,14	—	80,87	—	81,08
Wasserstoff . .	8,23	—	7,97	—	8,10
Sauerstoff. . .	10,63	—	11,16	—	10,82.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dafs dieses Oel dieselbe Zusammensetzung wie das feste Anisöl besitzt.

Untersuchung des flüchtigeren Oels. — Es gelang mir bis jetzt nicht diese Substanz im reinen Zustande zu erhalten; den Analysen nach, welche ich anführen werde, scheint sie aber mit dem Terpentinöl isomer zu seyn. Ich bedaure um so mehr, diese Substanz nicht so rein erhalten zu haben, um die Dampfdichte ausmitteln zu können, als die Verbindung, welche sie mit Stickoxyd eingeht, anzudeuten scheint, dafs ihr Condensationszustand von dem des Terpentinöls verschieden ist.

Eine bei 190° siedende Portion dieses Oels gab bei der Analyse:

I. 0,332 gaben 0,315 Wasser und 1,063 Kohlensäure.

Digitized by Google

II. 0,360, einer bei 185° siedenden Probe gaben 0,360 Wasser und 1,157 Kohlensäure.

III. 0,400 derselben gaben 0,409 Wasser und 1,289 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	87,31	87,65	87,86
Wasserstoff . .	10,54	11,11	11,37
Sauerstoff . . .	2,15	1,24	0,77.

Die in der letzten Analyse erhaltene geringe Menge von Sauerstoff, die bei Berechnung der Resultate mit dem alten Atomgewicht vollkommen verschwunden wäre, scheint anzudeuten, dafs dieser Sauerstoff von einer Unreinheit der Materie herrührt, welche schwierig zu vermeiden ist.

Einwirkung von Stickoxyd auf den flüchtigeren Theil des Fenchelöls. — Leitet man in diese Materie langsam einen Strom von Stickoxydgas, so verdickt sie sich, wird trübe, und durch Alkohol von 0,80 wird daraus eine weifse seidenartige Materie gefällt, die man durch wiederholtes Waschen mit diesem Lösungsmittel reinigt.

Diese Materie ist im reinen Zustande fest, weifs, in feinen, seidenartigen Nadeln krystallisirt; bei 100° verändert sie sich, wird gelb, und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur vollkommen; sie ist kaum löslich in Alkohol von 0,80, etwas löslicher in absolutem Alkohol, leichter löslich in Aether und löslich in concentrirter Kalilauge; Säuren schlagen sie aus dieser Auflösung wieder nieder. — Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,310 gaben 0,206 Wasser und 0,629 Kohlensäure.

II. 0,320 „ 0,215 „ „ 0,651 „

0,320 „ 45,5 C. C. Stickgas bei 12° und 0,755 M. = 43,45 C. C. bei 0° und 0,76m.

Digitized by Google

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff . .	55,32	—	55,49
Wasserstoff . .	7,35	—	7,46
Stickstoff . . .	„	—	17,19.

Am besten stimmen diese Resultate mit folgender Formel:

15 At. Kohlenstoff . .	1125,0	—	55,44
24 „ Wasserstoff . .	150,0	—	7,39
4 „ Stickstoff . . .	354,0	—	17,44
4 „ Sauerstoff . . .	400,0	—	19,73
	2029,0	—	100,00.

Es folgt hieraus, dafs diese Materie betrachtet werden kann, als eine Verbindung von Stickoxyd mit einem Kohlenwasserstoff, welcher dem Terpentinöl isomer ist und der folglich mit dem künstlichen Camphor des Terpentin- und Citronöls Analogie hätte.

Die Analogien, welche das Anisöl mit dem festen Pfeffermünzöl und dem Camphor darbietet, haben mich veranlafst, dieses Oel als das Hydrat eines mit dem Benzin isomeren Kohlenwasserstoffs, C_{20} H_{20}, zu betrachten. In dieser Voraussetzung unterwarf ich ein Gemenge von Oel und wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, was zu keinem Resultat führte. Diefs erklärt sich leicht, wenn man sich erinnert, dafs das Oel durch starke Säuren in eine isomere Modification verwandelt wird und dafs dieses neue Product durch die Wärme grofsentheils zersetzt wird, wie früher erwähnt worden ist. Dieses Resultat, in Verbindung mit anderen, welche ich bei der Destillation von wasserfreier Phosphorsäure mit verschiedenen flüchtigen Materien erhielt, die in 4 Vol. Dampf 2 At. Sauerstoff enthalten, wie das Bittermandelöl, das Zimmtöl u. s. w. steht in Widerspruch mit der von gewissen Chemikern angenommenen Hypothese, dafs nämlich die Trennung von Kohlenwasserstoffen aus ternären, sauerstoffhaltigen Verbindungen, mittelst wasserfreier Phosphor-

Digitized by Google

säure, zu keinem Schlufs auf ihre Constitution berechtige, da diese Trennung durch die Verwandtschaft des angewandten Agens zum Wasser bedingt sey. Wenn diese Art der Einwirkung auch nicht die Präexistenz von Kohlenwasserstoffen in gewissen organischen Materien beweist, so giebt sie doch wenigstens ein Mittel ab, mehrere dieser Verbindungen in eine und dieselbe Familie einzureihen.

Wenn wir nun die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen zusammenfassen, so sehen wir, dafs das feste Anisöl, welches dem Camphor und gewissen ätherischen Oelen, wie dem festen Theil des Cedernöls, des Pfeffermünzöls, in gewisser Hinsicht nahe steht, in anderen Puncten dagegen davon abweicht. Es steht ihnen nahe:

1) insofern Alkalien darauf nicht zersetzend einwirken;

2) insofern es durch Salpetersäure in eine flüchtige, der Camphorsäure analoge Säure verwandelt wird; das Oel ist aber selbst hierin verschieden von dem Camphor, da zwischen der Säure und dem Oel, woraus sie entsteht, die Verhältnisse nicht so einfach sind, wie zwischen dem Camphor und der Camphorsäure; die Salpetersäure erzeugt ferner mit Camphor nur eine Säure, während sie mit Anisöl aufserdem eine stickstoffhaltige Säure, eine harzartige Materie und Kleesäure bildet.

3) Schwefelsäure verwandelt den Camphor in eine ölartige Materie, ebenso das Anisöl. Der Camphor wird aber durch Alkalien wieder regenerirt, was mit dem Anisöl nicht der Fall ist.

4) Es verhällt sich gegen wasserfreie Phosphorsäure anders als der Camphor.

5) Während endlich bei dem Camphor, Chlor und Brom nur eine sehr vorübergehende Einwirkung ausüben, die schon durch sehr unbedeutende Einflüsse aufgehoben wird, erleidet das

Anisöl von Seiten dieser Elemente eine Zersetzung, bei der aus dem Oele durch Substitution neue Verbindungen entstehen;

6) Das Oel des bittern Fenchels (l'essence de fenouil amer) enthält zwei Oele, deren eines mit dem festen Anisöl procentisch gleich zusammengesetzt ist, aber in seinem Verhalten etwas davon verschieden ist; das andere ist mit dem Terpentinöl isomer und gibt mit Stickoxyd ein krystallisirtes Product.

7) Diese verschiedenen Produkte endlich, welche mit dem Römisch-Kümmelöl (l'essence de cumin) gleich zusammengesetzt sind, verhalten sich gegen die verschiedenen chemischen Agentien ganz anders, als dieses.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3 Serie T. II. p. 274.)

Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen;

von *Hermann Kopp*,

Privatdocenten der Physik und Chemie zu Giefsen.

Ich habe vor Kurzem eine Untersuchung über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen publicirt*), worin ich zu zeigen versuchte, wie sich die Atomvolume analoger Gruppen solcher Verbindungen sehr einfach durch gewisse allgemeine Annahmen erklären lassen, und wie sich das specifische Gewicht einer in eine solche Gruppe gehörigen Verbindung mit ziemlicher Sicherheit vorausbestimmen läfst. Diese Arbeit beschränkte sich auf die anorganischen Verbindungen; ich habe indefs meine Untersuchungen auch auf die organischen Verbin-

*) Ueber das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen. Frankfurt a. M. 1841. 8.

Digitized by

dungen ausgedehnt, und bin auch da zu sehr einfachen Resultaten gelangt.

Ich will hier von diesen einige mittheilen, welche sich am leichtesten abgesondert und aus dem Zusammenhang gerissen darstellen lassen; die vollständige Mittheilung der ganzen Untersuchung, welche viele für die organische Chemie interessante Ergebnisse liefert, mufs ich mir noch vorbehalten, bis ich die reiche Menge der erklärten bereits gekannten Thatsachen gehörig geordnet, und die Dichtigkeitsbestimmungen vollendet habe, welche eine consequente Durchführung der Atomvolumtheorie in der organischen Chemie nöthig macht.

Man trifft in der organischen Chemie verhältnifsmäfsig mehr flüssige Verbindungen, als in der anorganischen. In der erstern kommt also ein Umstand seltner vor, welcher in der letztern manchmal die Auffindung der Gesetze für das specifische Gewicht erschwert: das Vorhandenseyn von Dimorphismus. Ebenso sind Dichtigkeitsbestimmungen flüssiger Körper im Allgemeinen leichter, und die Angaben darüber also genauer, als dies bei festen Körpern der Fall ist. Flüssige Körper haben dagegen ein stärkeres Ausdehnungsvermögen durch die Wärme, als feste, und so lange es noch nicht ausgemittelt ist, bei welcher Temperatur eine Vergleichung der Atomvolume verschiedner Körper eigentlich statthaft ist, scheint dieses stärkere und bei den verschiednen Verbindungen verschiedne Ausdehnungsvermögen ein bedeutendes Hindernifs zu seyn, durch Vergleichung der Atomvolume auf richtige Resultate zu kommen. Ich habe bis jetzt diesem Umstand noch keine besondere Beachtung widmen können, aus dem Grund, weil die einzelnen Angaben über das specifische Gewicht einer und derselben Verbindung oft ziemlich unter einander abweichen, und die Unsicherheit, welche hieraus erwächst, gröfser ist, als die, welche Temperatur man für die Dichtigkeit irgend eines Körpers zu Grunde legen soll. Die Gesetze end-

lich, welche sich ergeben, treten so unzweifelhaft hervor, dafs hinsichtlich des Bestehens derselben die eben erwähnten Unsicherheiten nicht den geringsten Zweifel begründen können; um gewisse numerische Gröfsen in diesen Gesetzen mit aller Schärfe zu bestimmen, müfsten indefs allerdings diese Unsicherheiten gehoben seyn. Die Zahlengröfsen, welche ich im Folgenden gebe, sind daher nur als annähernde zu betrachten.

Der Zweck vorliegender Zeilen ist die Darlegung der Gesetze, welche hinsichtlich der Dichtigkeit der *Säurehydrate* und der entsprechenden *Aethyl- und Methylverbindungen* existiren.

Kennt man das specifische Gewicht irgend einer von den folgenden Verbindungen einer Säure (wenn wir die hypothetische wasserfreie Säure mit A bezeichnen): $A + H_2O$, $A + AeO$, $A + MeO$, *so lassen sich die Dichtigkeiten der beiden andern Verbindungen daraus ableiten* *).

I. *Es ist nämlich allgemein das Atomvolum eines Säurehydrats* ($A + H_2O$) *um 534 kleiner als das der entsprechenden Aethylverbindung* ($A + AeO$).

Ich will zur Beweisführung dieses und der folgenden Gesetze immer zuerst die unmittelbare Vergleichung der Atomvolume der entsprechenden Verbindungen geben, und zu dem Ende die beobachteten Dichtigkeiten, die Atomgewichte **), die aus beiden folgenden Atomvolume und die Differenzen zwichen den letztern tabellarisch hierher setzen.

---

*) Es ist gerade die Atomvolumtheorie, welche Beweise dafür beibringt, dafs die s. g. Säurehydrate, $A + H_2O$, vielmehr als Wasserstoffsäuren, $AO + H_2$, zu betrachten sind (vergl. die oben angeführte Schrift). Ich bin indefs hier, wo die Richtigkeit der einen oder andern Ansicht keinen Einflufs hat, der noch gebräuchlichen Bezeichnungsweise gefolgt.

**) Den hier gegebnen Atomgewichten liegt die Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs nach Liebig und Redtenbacher zu Grunde.

	spec. Gewicht.	At. Gew.	At. Vol.	Diff.
Essigsäurehydrat $\overline{A} + H_2O$	1,062 Mollerat	753,3	708,7	534,8
Essigs. Aethyloxyd $\overline{A} + AeO$	0,89 bei 15° Liebig's Angabe	1106,7	1243,5	
Ameisens. Hydrat $\overline{F} + H_2O$	1,2353 bei 12° Liebig	576,7	466,8	552,9
Ameisens. Aethyloxyd $\overline{F} + AeO$	0,912 Liebig	930,0	1019,7	
Bernsteins. Hydrat $\overline{S} + H_2O$	1,55 Richter	740,9	478,0	578,2
Bernsteins. Aethyloxyd $\overline{S} + AeO$	1,036 d'Arcet.	1094,2	1056,2	

Die Resultate dieser Beobachtungen bestätigen also das oben aufgestellte Gesetz, allein es zeigt sich so nicht deutlich, inwiefern eigentlich die einzelnen Dichtigkeitsbestimmungen mit demselben übereinstimmen. Schärfer tritt dies hervor, wenn man aus dem beobachteten specifischen Gewicht des Säurehydrats das der entsprechenden Aethyloxydverbindung sucht, indem man zu dem (sich aus der Beobachtung der Dichtigkeit ergebenden) Atomvolum des erstern die Gröfse 534 addirt, und mit dieser Summe in das Atomgewicht des letztern dividirt. Man erhält so folgende Vergleichung:

	spec. Gewicht. beobachtet		berechnet.
Essigs. Aethyloxyd . .	0,89	—	0,8906
Ameisens. Aethyloxyd .	0,912	—	0,9293
Bernsteins. Aethyloxyd .	1,069	—	1,0812.

wo zwischen Rechnung und Beobachtung genügende Uebereinstimmung herrscht.

Digitized by Google

II. *Das Atomvolum eines Säurehydrats* ($A + H_2O$) *ist allgemein um 300 kleiner, als das der entsprechenden Methylverbindung* ($A + MeO$).

	spec. Gewicht.	At. Gew.	At. Vol.	Diff.
Schwefels. Hydrat $SO_3 + H_2O$	1,85 Dalton	613,6	331,7	265,2
Schwefels. Methyloxyd $SO_3 + MeO$	1,324 bei 22° Dumas u. Peligot	790,3	596,9	
Salpeters. Hydrat $N_2O_5 + H_2O$	1,522 Mitscherlich	789,5	518,8	298,6
Salpeters. Methyloxyd $N_2O_5 + MeO$	1,182 bei 22° Dumas u. Peligot	966,2	817,4	
Esssigs. Hydrat $\overline{A} + H_2O$	1,063 Mollerat	753,3	708,7	303,3
Essigs. Methyloxyd $\overline{A} + MeO$	0,919 bei 22° Dumas u. Peligot	930,0	1012,0	

Versucht man wieder ähnlich wie vorhin, nach dem eben aufgestellten Gesetz aus den beobachteten Dichtigkeiten der Säurehydrate die Dichtigkeiten der entsprechenden Methylverbindungen voraus zu berechnen, und vergleicht die so erhaltenen Resultate mit den direkten Beobachtungen, so erhält man:

	spec. Gewicht beobachtet.		berechnet.
Schwefels. Methyloxyd . .	1,324	—	1,2511
Salpeters. Methyloxyd . . .	1,182	—	1,1800
Essigs. Methyloxyd . . .	0,919	—	0,9220.

Durch die Uebereinstimmung, welche sich hier zwischen den Resultaten der Rechnung und der Erfahrung zeigt, wird auch das zweite aufgestellte Gesetz bewiesen.

Digitized by Google

Die Richtigkeit der beiden im Vorstehenden enthaltnen Gesetze läfst sich noch an vielen andern, als den da erwähnten, einzelnen Fällen darthun. Da das Atomvolum einer Verbindung A + Ae O um 534, das Atomvolum der Verbindung A + Me O aber um 300 gröfser ist, als das des entsprechenden Hydrats A + H_2 O, so folgt, dafs überhaupt das Atomvolum von A + Ae O um 234 gröfser ist, als das der entsprechenden Verbindung A + Me O. Dies Gesetz ist sogar noch allgemeiner gültig, als nur für Verbindungen von der eben erwähnten Form; es läfst sich allgemein sagen:

III. *Das Atomvolum jeder Aethylverbindung ist um 234 gröfser, als das der entsprechenden Methylverbindung.*

	spec. Gewicht.	At. Gew.	At. Vol.	Diff.
Alkohol Ae O + H_2 O	0,79235 bei 18° Gay-Lussac	578,3	729,9	226,6
Holzgeist Me O + H_2 O	0,798 bei 20° Dumas u. Peligot	401,6	503,3	
Aethylsulfid Ae + S	0,825 bei 20° Regnault	567,0	687,3	225,4
Methylsulfid Me + S	0,845 bei 21° Regnault	390,3	461,9	
Aethyljodid Ae + J_2	1,9206 bei 22° Gay-Lussac	1944,1	1012,2	222,1
Methyljodid Me + J_2	2,237 bei 22° Dumas u. Peligot	1767,4	790,1	
Essigs. Aethyloxyd $\overline{A}$ + Ae O	0,89 bei 15° Liebig's Angabe	1106,7	1243,5	231,5
Essigs. Methyloxyd $\overline{A}$ + Me O	0,919 bei 22° Dumas u. Peligot	930,0	1012,0	

Digitized by Google

	spec. Gewicht.	At. Gew.	At. Vol.	Diff.
Benzoës. Aethyloxyd $\overline{B} + AeO$	1,0539 bei 10° Dumas	1890,2	1793,5	235,8
Benzoës. Methyloxyd $\overline{B} + MeO$	1,1 bei 17° Dumas u. Peligot	1713,5	1557,7	
Korks. Aethyloxyd $\overline{Su} + AeO$	1,014 bei 18° Laurent	1347,5	1328,9	161,5
Korks. Methyloxyd $\overline{Su} + MeO$	1,003 bei 18° Laurent	1170,9	1167,4	
Schleims. Aethyloxyd $\overline{Mu} + AeO$	1,32 Malaguti	1670,9	1265,9	256,3
Schleims. Methyloxyd $\overline{Mu} + MeO$	1,48 Malaguti	1494,2	1009,6	
Essigs. Hydrat $Ae+(O_3+H_2O)-H_4$	1,063 Mollerat	753,3	708,7	241,9
Ameisens. Hydrat $Me+(O_3+H_2O)-H_4$	1,2353 bei 12° Liebig	576,7	466,8	

Diese Zusammenstellung ist wohl, was die Zahl und die Mannichfaltigkeit der Verbindungen angeht, zum Beweise hinreichend. Um die Uebereinstimmung des zuletzt aufgestellten Gesetzes mit der Erfahrung noch schärfer zu zeigen, wollen wir wieder aus den beobachteten Dichtigkeiten der Aethylverbindungen die specifischen Gewichte der entsprechenden Methylverbindungen nach III. berechnen, und die Ergebnisse mit den Beobachtungen vergleichen:

	spec. Gewicht. beobachtet.		berechnet.
Holzgeist	0,798	—	0,8098
Methylsulfid	0,845	—	0,8610
Methyljodid	2,237	—	2,2712
Essigs. Methyloxyd . .	0,919	—	0,9213
Benzoës. Methyloxyd . .	1,1	—	1,0987
Korks. Methyloxyd . .	1,003	—	1,0694
Schleims. Methyloxyd .	1,48	—	1,4480
Ameisensäurehydrat . .	1,2353	—	1,2148.

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung sind höchst unbedeutend, ungeachtet zur Berechnung Beobachtungen als richtig vorausgesetzt wurden, welche sicher auch nicht fehlerfrei sind, und deren Fehler sich leicht mit denen summiren konnten, womit die Beobachtungen behaftet sind, an welchen wir unsre Rechnungen prüften.

Die drei Gesetze, welche ich hier mitgetheilt habe, umfassen schon viele Verbindungen aus der organischen Chemie, aber die Regelmäfsigkeit, welche sich hinsichtlich des specifischen Gewichts hier kund thut, ist nicht auf diese Körper beschränkt. Ueberall, wo es sich um analoge Verbindungen, wo es sich um Substitutionen handelt, gelten ähnliche Gesetze. Ich hoffe bald Zeit zu gewinnen, um die bereits in Bezug hierauf erhaltenen Resultate ordnen und dem Publikum vorlegen zu können.

Auch der Siedepunkt analoger Verbindungen scheint ähnlichen Gesetzen unterworfen zu seyn.

Vergleichen wir die Beobachtungen über den Siedepunkt analoger Aethyl- und Methylverbindungen (vorläufig ohne Rücksicht auf den bei den verschiedenen Beobachtungen verschiednen Barometerstand):

Digitized by Google

	Siedepunkt.	Differenz.
Alkohol	78,°4 Gay-Lussac	18°,4
Holzgeist	60,0 Kane	
Aethyljodid	64,8 Mitscherlich	24,8 bis 14,8
Methyljodid	40 bis 50 Dumas	
Merkaptan	36°,2 Liebig	15°,2
Holzäthermerkaptan	21 Gregory	
Oxals. Aethyloxyd	184 Dumas u. Boullay	23
Oxals. Methyloxyd	161 Dumas u. Peligot	
Essigs. Aethyloxyd	74 Liebig's Angabe	16
Essigs. Methyloxyd	58° Dumas u. Peligot	
Benzoës. Aethyloxyd	209° Dumas u. Boullay	11
Benzoës. Methyloxyd	198 Dumas u. Peligot	
Essigsäurehydrat	120 Liebig's Angabe	21,5
Ameisensäurehydrat	98,5 Liebig	

Man sieht, dafs die Differenzen innerhalb der Unsicherheit, welche aus den Versuchsfehlern und der Vernachlässigung der Verschiedenheit des Barometerstands entspringt, darin übereinstimmen, *dafs der Siedepunkt einer Aethylverbindung bei mittlerem Barometerstand um 18° C höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung.*

Ebenso constant ist die Differenz zwischen einem Säurehydrat und der entsprechenden Aethylverbindung.

	Siedepunkt.	Differenz.
Essigs. Hydrat	120° Liebig's Angabe	46°
Essigs. Aethyloxyd	74 Liebig's Angabe	
Ameisens. Hydrat	98,5 Liebig	45,1
Ameisens. Aethyloxyd	53,4 Liebig's Angabe	

	Siedepunkt.	Differenz.
Bernsteins. Hydrat	235° d'Arcet	21°
Bernsteins. Aethyloxyd	214 d'Arcet	
Benzoës. Hydrat	239 Liebig's Angabe	30
Benzoës. Aethyloxyd	209 Dumas u. Boullay	

Die genauer untersuchten Verbindungen geben beinahe genau übereinstimmende Resultate; die weniger genau erforschten ergeben Differenzen, welche nicht mehr abweichen, als Versuchsfehlern und der Unsicherheit der Siedepunktsbestimmung in so hohen Temperaturen zuzuschreiben ist. *Der Siedepunkt eines Säurehydrats liegt um 45° C. höher, als der der entsprechenden Aethylverbindung.*

Aus den beiden vorhergehenden Gesetzen, dafs der Siedepunkt einer Aethylverbindung um 18° C höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung, und dafs der Siedepunkt eines Säurehydrats um 45° höher liegt, als der der entsprechenden Aethylverbindung, folgt auch, *dafs der Siedepunkt eines Säurehydrats um 63° C. höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung.*

Diefs Gesetz bestätigt sich gleichermaafsen. Berechnet man nach ihm den Siedepunkt des benzoësauren Methyloxyds aus dem des Benzoësäurehydrats (welcher letztere zu 239° beobachtet wurde), so findet man erstern zu 239 — 63 = 176°. Dumas und Peligot geben ihn zu 198° ungefähr an.

Genauer als der Siedepunkt des Benzoësäurehydrats ist der des Essigsäurehydrats bekannt; er liegt bei 120°. Die Berechnung des Siedepunkts des essigsauren Methyloxyds giebt hieraus 120 — 63 = 57°, und Dumas und Peligot fanden dafür 58°.

Gesetze wie die im Vorstehenden entwickelten scheinen mir für die Chemie von Interesse zu seyn, und können vielleicht in vielen Fällen wichtige Unterscheidungszeichen abgeben. Die phy-

Digitized by Google

sikalischen Kennzeichen gewinnen gewifs an Bedeutung, wenn erwiesen ist, dafs sie festen Normen folgen; und die Bestimmung dieser Kennzeichen mufs an Wichtigkeit und Genauigkeit gewinnen, da man nun die Resultate in vielen Fällen, wo analoge Verbindungen schon untersucht sind, vorausbestimmen kann, und so eine Controle für den Versuch hat.

Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid bei höherer Temperatur;

von *Friedrich Rochleder*.

Wenn Bittermandelöl mit Aetzammoniak übergossen in einem verschlossenen Gefäfse der Ruhe überlassen wird, so verwandelt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nach Verlauf von 24 — 28 Stunden, aber schon nach 6 — 8 Stunden, wenn das Gemische bis zum Sieden der Aetzammoniakflüssigkeit erhitzt wird, in eine feste Masse.

Diese Masse ist gelb, harzähnlich, gleicht dem ungebleichten Wachse, und besteht nach Entfernung des anhängenden Ammoniaks durch Waschen mit Wasser aus zwei Körpern.

Die beiden Körper werden durch kochenden Weingeist von einander getrennt, indem der eine davon beim Abkühlen der Lösung als zartes krystallinisches Pulver sich abscheidet, während der andere in dem kalten Alkohol gelöst bleibt, nach dessen Verdampfung er als ein klebendes, übelriechendes, gelbgrünes Harz zurückbleibt, welches nicht ganz den 10ten Theil der erhärteten Masse ausmacht.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle erhält man diese rein, man wäscht sie auf einem Filter mit

Digitized by

sehr wasserhaltigem Weingeist, der sehr wenig davon auflöst, und trocknet sie an der Luft.

Von dem bei 100° C. getrockneten Körper gaben 0,554 Gr. 1,700 Kohlensäure und 0,300 Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

		berechnet.		gefunden.
21 At. Kohlenstoff . . .	1605,1	— 84,74	—	84,86
18 „ Wasserstoff . .	112,3	— 5,92	—	6,01
2 „ Stickstoff . . .	177,0	— 9,34	—	9,13
	1894,4	— 100,00	—	100,00.

Der Stickstoff wurde nicht durch den Versuch bestimmt.

Dieses ist genau die Zusammensetzung des Hydrobenzamid's, mit dem es auch in seinen physischen Eigenschaften übereinkommt, aufser dafs sich die alkoholische Lösung nicht durch Kochen in Ammoniak und Benzoylwasserstoff zerlegt, wie Laurent angiebt*).

Von den Körpern, die Laurent bei der Bereitung des Hydrobenzamid's aus rohem Bittermandelöl erhalten hat, von dem Benzhydramid nämlich, dem Azobenzoyl und Nitrobenzoyl erhielt ich nie eine Spur, obwohl ich zwölfmal Hydrobenzamid, abwechselnd aus französischem Bittermandelöl, aus Pfirsichkern- und Kirschlorbeeröl darstellte. Es zerlegte sich, wie schon bemerkt, das Hydrobenzamid beim Kochen mit Alkohol nicht, es löste sich jedesmal vollständig und leicht auf, es blieb also kein Azobenzoyl oder Nitrobenzoyl zurück, noch konnten, wie Laurent sah, unter dem Mikroskope verschieden krystallisirte Körper bemerkt werden.

Das auf die eben erwähnte Weise rein dargestellte Hydrobenzamid wurde mit fein gepulvertem Kalihydrat gemischt und in einer silbernen Schale zusammengeschmolzen.

Die Masse färbt sich anfangs licht-, später dunkelgelb, zuletzt beinahe schwarz; ist dieser Punkt eingetreten, so entwickelt

*) Siehe diese Annalen Bd. XXI. S. 130.

Digitized by

sich bei fortgesetzter Erhitzung Ammoniak, das das rothe Lakmuspapier deutlich bläuet.

Die beinahe schwarz gewordene Masse geht von dem breiartigen Zustande nach dem Erkalten in den festen über, und ist spröde, giebt fein zerrieben und mit Wasser so lange ausgewaschen, als das ablaufende noch alkalisch reagiret, ein schön gelbes, vollkommen Kalifreies, dem chromsauren Bleioxyd ähnliches Pulver.

Das Wasser, womit die geschmolzene Masse ausgezogen wurde, enthält nebst im Ueberschusse zugesetztem Aetzkali eine nicht unbedeutende Menge von Cyankalium und kohlensaurem Kali. Es gelang nicht Benzoësäure darin nachzuweisen.

Um die Gase kennen zu lernen, welche sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid, bei höherer Temperatur bilden, wurde ein anderer Versuch in einer gläsernen Retorte vorgenommen, die Masse so lange erhitzt, bis sie völlig weifs war, und die dabei entweichenden Gase über Quecksilber aufgefangen.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

	I.		II.
Gas	55,5	—	76,0
Sauerstoff	45,5	—	70,0
Nach der Verpuffung	34,0	—	85,0
Nach Einwirkung von Kali . .	24,5	—	78,0.

Man erhält daraus

Wasserstoff . . .	32,0	—	31
Kohlenwasserstoff . .	9,5	—	7.

Es entwickelt sich also ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas.

Das nach dem Auswaschen mit Wasser zurückbleibende gelbe Pulver löst sich theilweise in Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen zu einer harzähnlichen Masse und giebt bei höher gesteigerter Temperatur, unter Zurücklassung von Kohle, ein

mit einem grünlichgelben Oele verunreinigtes Sublimat von krystallinischem Aussehen.

Dieses gelbe Pulver ist ein Gemenge von drei Körpern.

Der eine derselben ist eine äufserst geringe Menge eines gelben Oeles, das an der Luft sich verdickt und zähe wird. Dieses Oel bedingt die gelbe Farbe der Flüssigkeit, die man durch Behandeln des gelben Pulvers mit Alkohol, erhält.

Es entsteht in bedeutenderer Menge, wenn man das Gemische von Hydrobenzamid und Kalihydrat blos so weit erhitzt, dafs die Masse das Aussehn von Gummiguttae bekömmt. Es scheint ein vorläufiges Produkt zu seyn, von dem ich keine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten konnte.

Der zweite Körper, der in dem erwähnten gelben Pulver enthalten ist, und der sich gleichzeitig mit dem gelben Oele in Alkohol auflöst, ist weifs und krystallinisch, ich habe ihn *Benzostilbin* genannt, von dem Glanze seiner Krystalle. Ich werde später auf ihn zurückkommen.

Der dritte Körper, der mit den beiden erstern zusammen das gelbe Pulver bildet, und bei Behandlung desselben mit Alkohol, ungelöst zurückbleibt, ist ebenfalls weifs und krystallinisch, ich habe ihn *Benzolon* genannt. Er bildet sich erst, wenn die Temperatur bei dem Erhitzen des Gemisches von Hydrobenzamid und Kalihydrat so hoch gestiegen ist, dafs die Masse braunschwarz geworden ist.

Bricht man den Procefs ab, wenn die Masse das Aussehen des Gummiguttae erhalten hat, so findet sich, aufser dem Benzostilbin und dem oben erwähnten gelben Oele, keine Spur von Benzolon.

Das gelbe Pulver besteht also aus Benzolon und Benzostilbin, verunreinigt mit einer äufserst kleinen Menge von einem gelben Oele.

Da nun die Produkte, die sich bei diesem Processe bilden,

Digitized by Google

im Allgemeinen angedeutet wurden, so will ich die beiden neuen Körper, das Benzolon und Benzostilbin, näher beschreiben.

Benzostilbin.

Das Benzostilbin ist neben einem schon oben erwähnten gelben Oele in der Flüssigkeit enthalten, welche man durch Behandeln des gelben Pulvers mit Alkohol erhält. Das gelbe Oel vermittelt die leichte Löslichkeit des Benzostilbin's in Weingeist, worin es in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur in sehr geringem Grade, und nur in der Siedhitze in etwas grösserer Menge löslich ist. Wenn man dieser Lösung eine geringe Menge von Salzsäure, oder Chlor zusetzt, so wird das Benzostilbin in Flocken, aus sehr kleinen Krystallen bestehend gefällt, so z. B. färbt Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit blutroth. Beim längeren Stehen oder beim Erwärmen verschwindet die Farbe gänzlich, und aus der farblosen Flüssigkeit hat sich das Benzostilbin in kleinen Krystallen abgesetzt. Wird Chlor in die gelbe Flüssigkeit geleitet, so entsteht augenblicklich Entfärbung, die Flüssigkeit wird beinahe breiartig von ausgeschiedenen Benzostilbinkrystallen.

Dazu sind 8—10 Tropfen concentrirter Salzsäure auf 1 ℔ der Flüssigkeit, so wie einige Cubikcentimeter Chlorgas zur Erreichung desselben Zweckes vollkommen hinreichend.

Man kann das Benzostilbin auch durch Abdestilliren des Alkohols krystallisirt erhalten, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol reinigen. Chlor und Salzsäure haben in Benzostilbin keine Veränderung hervorgebracht, sie machten es blos in Alkohol weniger löslich.

Die Krystalle, die man durch Chlor und Salzsäure erhält, sind sehr klein, verwandeln sich aber in gröfsere, wenn man sie mit Aether übergiefst, und in einem verschlossenen Gefässe der Ruhe überläfst.

Das Benzostilbin schmilzt bei 244,5° und sublimirt bei höherer Temperatur, wobei es gröfstentheils zersetzt wird.

Es läfst sich ohne Zersetzung mit Kalilauge von 1,27 bis zum Sieden erhitzen.

Wird ein Gemenge von Benzostilbin und Benzolon mit concentrirter Kalilauge und Aetzkalistücken in einer Retorte erhitzt, bis die Masse trocken wird, so erhält man ein Destillat, welches den Geruch der Geranien in ausgezeichnetem Grade besitzt. Ich konnte von diesem farblosen Oele nicht genug zu einer näheren Untersuchung erhalten.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzostilbin mit blutrother Farbe auf.

Mit Kupferoxyd verbrannt, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,307 Substanz bei 100° C getrocknet, gaben 0,9735 Kohlensäure und 0,1465 Wasser.

II. 0,2284 Substanz gaben 0,725 Kohlensäure und 0,108 Wasser.

III. 0,343 Substanz lieferten 1,089 Kohlensäure.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

		berechnet.		gefunden.		
				I.	II.	III.
31 At.	Kohlenstoff .	2369,5	87,53	87.69	87,78	87,57
22 „	Wasserstoff .	137,3	5,07	5,30	5,25	„
2 „	Sauerstoff . .	200,0	7,40	7,01	6,97	„
		2706,8	100,00	100,00	100,00.	

Benzolon.

Man gewinnt diesen Körper auf folgende Art rein: Das Gemenge von Hydrobenzamid und Kalihydrat wird so lange erhitzt, bis die Masse schwarzbraun erscheint, die erkaltete Masse zu Pulver zerrieben, mit Wasser ausgezogen, so lange dieses noch etwas daraus aufnimmt, und das erhaltene gelbe Pulver mit kaltem wasserhaltigem Alkohol so lange auf einem Filter ausgewaschen, als dieser noch gefärbt abläuft. Das auf dem Filter als ein feines weifsgelbes Pulver zurückbleibende Benzolon wird

Digitized by Google

in mäfsig erwärmte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, worin es sich mit prachtvoll rother Farbe löset. Die blutrothe Lösung wird mit stark wasserhaltigem Weingeist nach und nach vermischt, wodurch die Farbe anfangs ins grünlichgelbe übergeht, und das Benzolon in kleinen Krystallen gefällt wird. Wird die Fällung mit Wasser vorgenommen, so ist das gefällte Benzolon nicht krystallinisch. Sollten die so erhaltenen Krystalle nicht rein seyn, so wird der Reinigungsprocefs mit Schwefelsäure wiederholt.

Die Krystalle sind in Alkohol und Wasser unlöslich, schmelzen bei 248° C und verflüchtigen sich bei gesteigerter Hitze, wobei ein sehr kleiner Theil zersetzt wird.

Das Sublimat, welches entsteht, wenn das erwähnte gelbe Pulver erhitzt wird, ist Benzolon.

Nicht rauchende, concentrirte Salpetersäure löst einen geringen Theil hievon mit rothgelber Farbe, nach Zusatz von Wasser fällt aus dieser Lösung das Benzolon, dem Anscheine nach unverändert, wieder heraus.

Rauchende Salpetersäure zersetzt das Benzolon, unter Entwicklung rother Dämpfe in der Siedhitze, es wird ein grüngelbes Harz gebildet.

Gegen Kalilösung ist das Benzolon indifferent.

Bei Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,503 Benzolon bei 100° C getrocknet gaben 1,540 Kohlensäure und 0,234 Wasser.

II. 0,4415 Benzolon gaben 1,351 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

III. 0,3977 Benzolon lieferten 1,2187 Kohlensäure und 0,1866 Wasser.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
11 At. Kohlenstoff .	840,79	84,84	84,65	84,62	84,74
8 „ Wasserstoff .	49,918	5,04	5,17	5,24	5,21
1 „ Sauerstoff .	100,00	10,12	10,18	10,14	10,05
	990,708	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Benzolon enthält die Elemente von Naphtalin plus den Elementen von Kohlenoxyd.

1 Atom Naphtalin $= C_{10} H_8$
mehr 1 „ Kohlenoxyd $= C_1 \quad O_1$ giebt
1 „ Benzolon $= C_{11} H_8 O$.

Das Benzolon ist Benzon, von dem sich die Elemente von Benzol getrennt haben.

1 Atom Benzolon $= C_{11} H_8 O$ mehr
den Elementen von Benzol $= C_2 \quad H_2$ giebt
1 Atom Benzon $= C_{13} H_{10} O$

Wenn wir die Zusammensetzung des Hydrobenzamid's mit der des Benzolon und des Benzostilbin vergleichen, so sehen wir, dafs die beiden letzteren Verbindungen den ganzen Kohlenstoffgehalt des Hydrobenzamid's in sich enthalten, sechs Atome Wasserstoff des Hydrobenzamid aber durch drei Atome Sauerstoff ersetzt sind, ferner dafs aller Stickstoff des Hydrobenzamid ausgetreten ist. Dies kann nur in der Art stattfinden, dafs drei Atome Wasser ihre drei Atome Sauerstoff abgegeben und ihre sechs Atome Wasserstoff mit sechs Atomen Wasserstoff und vier Atomen Stickstoff aus dem Hydrobenzamid, zwei Aeq. Ammoniak bilden.

Diefs wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

1 Atom Hydrobenzamid $= C_{42} H_{36} N_4$
mehr 3 Atomen Wasser $= \quad H_6 \quad O_3$
$C_{42} H_{42} N_4 O_3$

Digitized by Google

zerfallen in

1 Atom	Benzostilbin	= C_{31}	H_{22}	O_2
1 „	Benzolon	= C_{11}	H_8	O
2 „	Ammoniak	=	H_{12}	N_4
			C_{42} H_{42}	N_4 O_3

Die Entstehung des Benzolon ist sehr wechselnd, sie scheint von der Temperatur abzuhängen, und es scheint durch den höheren Grad derselben aus dem Benzostilbin gebildet zu werden, was im Vorhergehenden angemerkt wurde.

Es enthält das Benzostilbin die Elemente von zwei Atomen Benzolon, mit einem Ueberschusse von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in der Form von Kohlensäure an Kali gebunden, und als ein Kohlenwasserstoff mit freiem Wasserstoff aus dem zerlegten Wasser in dem Gasgemenge sich vorfanden.

Die Bildung des Cyankaliums ändert in der eben angeführten Darstellung des Processes nichts Wesentliches. Wir wissen dafs Cyanverbindungen*) mit einem Ueberschusse von Kalihydrat erhitzt, durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden.

Bei der Entstehung des Cyankaliums wird in dem vorliegenden Processe, ein zweites Atom Hydrobenzamid zerlegt in zwei Atome Cyankalium, ein Atom Benzostilbin und Kohlenwasserstoff, welches Benzostilbin sich wie vorher, weiter in Kohlensäure, Benzolon, Kohlenwasserstoff und freien Wässerstoff zerlegt.

1 Atom Hydrobenzamid = C_{42} H_{36} N_4 + 2 Atome KO zerfallen in

2 Atome	Cyankalium	= C_4		N_4	+ K_2
1 Atom	Benzostilbin	= C_{31}	H_{22}	O_2	
	Kohlenwassersoff	= C_7	H_{14}		
		C_{42}	H_{36}	N_4	+ 2 KO.

*) Siehe die Abhandlung von Will und Varrentrapp. Diese Annalen Bd. XXXIX. S. 266.

Digitized by Google

Die Existenz des Kohlenwasserstoffes ist durch die Gasanalyse nachgewiesen, ohne dafs sich dadurch entscheiden läfst, ob er in der Form von CH_2, oder in irgend einer anderen sich entwickelte. — Schliefslich bemerke ich, dafs ich vorliegende Arbeit in dem Laboratorium des Hrn. Professor Redtenbacher vorgenommen habe.

Ueber neue stickstoffhaltige Verbindungen des Naphtalins, über Phtalinsäure und Nitrophtalinsäure;

von *A. Laurent.*

Nitronaphtaléise. — Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich, in einer ziemlich grofsen Retorte, 1 Pfd. Salpetersäure zum Sieden, und liefs nach und nach Naphtalin hineinfallen. Es wurde von diesem so lange zugesetzt, als die Säure noch auflöste, und die Flüssigkeit wurde alsdann, nachdem sie einige Minuten im Sieden erhalten war, erkalten gelassen. Nach einigen Stunden setzten sich daraus schöne glänzende Nadeln von reiner Nitronaphtalese ab. Die Retorte wurde von Neuem erhitzt, und die Flüssigkeit einige Stunden oder vielmehr so lange im Sieden erhalten, bis sich am Boden der Retorte eine ölartige Materie absonderte. Beim Erkalten erhielt ich eine feste, gelbliche Masse, von dem Ansehen und der Consistenz des Wachses. Die Säure wurde abgegossen, die gelbliche Masse zuerst mit etwas Alkohol gewaschen, dann mit Aether einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Eine ziemliche Portion der gelben Masse blieb ungelöst: es war Nitronaphtalese. Die erkaltete ätherische Auflösung wurde abgegossen, und in einem

nur unvollkommen verschlossenen Gefäfse der Krystallisation überlassen.

Der Rest des Aethers, welcher noch viel von den Krystallen, gemengt mit einer ölartigen Materie, enthielt, wurde zurückgestellt. Die aus der ätherischen Auflösung abgeschiedenen Krystalle bestehen fast ganz aus Nitronaphtaleise, gemengt mit etwas Nitronaphtalese. Letzteres kann man, da es in Aether viel weniger löslich, als ersteres ist, durch eine zweite Behandlung mit Aether fast ganz davon trennen; man darf den Aether nur nicht zum Sieden erhitzen.

Zur völligen Reinigung des Nitronaphtaleise löst man es in siedendem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist; beim Erkalten fällt es fast ganz in federbartähnlich gruppirten Nadeln heraus.

Es ist schwach gelb, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, aber sehr wenig löslich in Alkohol; es schmilzt viel leichter als Nitronaphtalese, denn es wird schon in siedendem Alkohol flüssig. Beim Erkalten erstarrt es zu einer strahlenförmigen Masse. Beim Erhitzen in einer Glasröhre scheint es theilweise ohne Veränderung zu destilliren; nach einigen Augenblicken zersetzt es sich aber plötzlich unter Feuererscheinung; mit einer alkoholischen Kalilösung färbt es sich roth und zersetzt sich damit beim Sieden. Es ist etwas löslich in concentrirter heifser Schwefelsäure; Wasser schlägt es daraus wieder nieder; in Salpetersäure löst es sich ohne Veränderung auf.

I. 0,300 gaben 0,545 Kohlensäure und 0,063 Wasser.
II. 0,300 „ 0,545 „ „ 0,065 „
III. 0,300 „ 0,542 „ „ 0,063 „
IV. 0,400 „ 0,730 „ „ 0,085 „
0,300 „ 38 C. C. Stickgas bei 0,760 und 18° = 14,7 pCt.
0,300 „ 39 C. C. bei 0,765 und 17° = 15,29 pCt.

Diefs entspricht: *)

		berechnet.		gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
20 At.	Kohlenstoff	1528,0	50,28	50,23	50,23	50,00	50,45
11 „	Wasserstoff	68,5	2,25	2,33	2,40	2,33	2,35
10 „	Sauerstoff	1000,0	32,91	32,44	32,37	32,67	32,20
5 „	Stickstoff	442,5	14,56	15,00	15,00	15,00	15,00
		3039,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach dieser Analyse wäre die Verbindung Naphtalin, in welchem $^5/_2$ Aeq. Wasserstoff durch $^5/_2$ Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind. $C_{20}\ H_{16} + {}^5/_2\ N_2\ O_5 = C_{20}\ H_{11}\ (N_2\ O_4)\ {}^5/_2 + {}^5/_2\ H_2\ O$.

Sie läfst sich, ihrer leichten Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Aether wegen, nicht für ein Gemenge von Nitronaphtalese und Nitronaphtalise halten, da diese erst bei 200° schmelzen und sehr wenig in Aether löslich sind.

Nitronaphtalise. Wenn man Naphtalin 1—2 Tage lang mit Salpetersäure im Sieden erhält, so bekommt man fast farblose Krystalle, die aus Nitronaphtalese, Nitronaphtaleise, Nitronaphtalise und einem neuen Körper bestehen, von demselben Verhalten wie diese stickstoffhaltigen Verbindungen; ich nenne ihn vorläufig Nitronaphtale. Das Verhältnifs dieser Materien variirt je nach der Quantität der Säure und der Dauer des Siedens.

Bei 4 Operationen bekam ich ein Gemenge, welches hauptsächlich Nitronaphtalise und Nitronaphtale enthielt. Ersteres trennte ich mittelst Aether (die beiden anderen sind darin wenig

*) Nach dem neuen Atomgewicht, 75,0 würde man haben:

		berechnet.		gefunden.
20 At.	Kohlenstoff . .	1500,0	— 49,48	— 49,27
11 „	Wasserstoff . .	68,5	— 2,27	— 2,35
10 „	Sauerstoff . . .	1000,0	— 33,55	— 33,38
5 „	Stickstoff . . .	442,5	— 14,70	— 15,00
		3011,0	— 100,00	— 100,00.

löslich), erhitzte alsdann den Rückstand mit einer hinreichenden Menge Alkohol, um davon ungefähr die Hälfte beim Erkalten aufgelöst zu halten; bei sehr langsamer, freiwilliger Verdampfung bildeten sich sehr verlängerte, mit einigen sehr feinen Nadeln gemengte rhomboidale Lamellen; ein Theil der Nadeln wurde durch Schütteln und Abgiefsen davon getrennt. Durch nochmaliges Kochen mit Alkohol wurden die rhomboidalen Lamellen reiner und grofs genug, um sie mittelst einer Zange von den beigemengten Nadeln trennen zu können.

Diese rhomboidalen Lamellen sind das Nitronaphtalise; es ist schwach gelb gefärbt, geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kochendem Aether.

Es krystallisirt in rhomboidalen Tafeln, welche schiefe Prismen mit rhombischer Basis sind. Die Rhomben hängen gewöhnlich mit ihren spitzen Winkeln an einander, so dafs sie eine Art verlängerter, an den Rändern gezähnter Nadeln oder Lamellen bilden. Es schmilzt bei 210° und erstarrt beim Erkalten zu einer fasrig divergirenden Masse.

Beim Erhitzen an der Luft auf einer Glastafel verflüchtigt es sich unzersetzt; versucht man es aber in einer Röhre zu destilliren, so entzündet es sich, unter Rücklassung von Kohle und Ausstofsung eines braunen Rauchs.

Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es in der Wärme ohne Zersetzung auf, vorausgesetzt, dafs man nicht zu stark erhitzt. Eine siedende weingeistige Kalilösung, so wie Chlor, färbt es anfangs rosenroth und zersetzt es alsdann vollkommen. Mit Kalk erhitzt, verbrennt es.

I. 0,300 gaben 0,503 Kohlensäure und 0,055 Wasser.
II. 0,228 „ 0,379 „ „ 0,044 „
0,250 „ bei 0,764 und 16°, gaben 35 C. C. Stickgas = 16,52 pCt.

Digitized by

Diefs entspricht:*)

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
20 At. Kohlenstoff.	1523 —	46,01 —	46,26 —	45,95
10 „ Wasserstoff	62 —	1,87 —	2,03 —	2,10
12 „ Sauerstoff .	1200 —	36,12 —	35,20 —	35,44
6 „ Stickstoff .	531 —	16,00 —	16,51 —	16,51
	3321 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Die Zusammensetzung entspricht einem Aequivalent Naphtalin, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind.

Nitronaphtale. Zur Darstellung dieser Verbindung vermischte ich alle Rückstände von der Bereitung der vorhergehenden Materien, und hielt sie 6 Tage lang mit einer hinreichenden Quantität Salpetersäure im Sieden. Nach Verlauf dieser Zeit setzten sich beim langsamen Erkalten, schöne durchsichtige Nadeln ab, die auf einem Trichter zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen wurden. Wenn man sie sogleich mit Wasser wäscht, so fällt mit dem Nitronaphtale eine kleine Quantität einer harzartigen Substanz nieder. Es ist gut, die trockenen Krystalle mit etwas Aether zu waschen, um Spuren dieser harzartigen Substanz zu entziehen.

Das frisch bereitete Nitronaphtale scheint farblos, durchsichtig zu seyn, nachdem es aber mit Wasser gewaschen und getrocknet ist, wird es etwas matt und sehr schwach gelblich. Von allen Stickstoffverbindungen des Naphtalins ist es am schwer-

---

*) Nimmt man 75,0 als Atom des Kohlenstoffs an, so hat man:

	berechnet.	gefunden.
20 At. Kohlenstoff . . .	1500 — 45,55	— 45,50
10 „ Wasserstoff . . .	62 — 1,88	— 2,06
12 „ Sauerstoff . . .	1200 — 36,45	— 35,93
6 „ Stickstoff . . .	531 — 16,12	— 16,51
	3293 — 100,00	— 100,00.

Digitized by Google

sten in kochendem Alkohol und Aether löslich. Beim Erkalten fällt es daraus in sehr kleinen, dem schiefen System mit rectangulärer Basis angehörenden Prismen nieder. Es schmilzt bei 215°. Schmilzt man 0,1 Grm. auf einer Glastafel, so erstarrt es beim Erkalten und bleibt durchsichtig, wenn man es aber von Neuem erhitzt, ohne es indessen zu schmelzen, so krystallisirt es plötzlich. Man kann es auch während dem Schmelzen zum Krystallisiren bringen, wenn man es mit einer Spitze leise berührt.

Auf dem Platinblech erhitzt, scheint es sich unverändert zu verflüchtigen; versucht man aber es in verschlossenen Gefäfsen zu destilliren, so zersetzt es sich plötzlich unter Lichterscheinung.

Eine kochende, alkoholische Kalilösung färbt sich damit zuerst orangeroth und zersetzt es dann mit brauner Färbung.

Von concentrirter, heifser Schwefelsäure wird es leicht, ohne Veränderung aufgelöst; erhitzt man aber zu stark, so wird die Auflösung braun und es entwickelt sich schweflige Säure. Ein Gemenge von Nitronaphtale mit Barythydrat entzündet sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen.

I. 0,300 gaben 0,500 Kohlensäure und 0,049 Wasser.
II. 0,300 „ 0,499 „ „ 0,055 „
III. 0,200 „ 25,5 C. C. Stickgas bei 0,757 und 15°.
IV. 0,300 „ 44 C. C. „ „ 0,760 und 16°.

Diefs entspricht: *)

---

*) Nimmt man 75,0, so erhält man:

		berechnet.	gefunden.
19 At. Kohlenstoff . . .	1425	— 45,70	— 45,45
10 „ Wasserstoff . . .	62	— 1,98	— 1,92
11 „ Sauerstoff . . .	1100	— 35,29	— 35,38
6 „ Stickstoff	531	— 17,03	— 17,25
	3118	— 100,00	— 100,00.

Bei einer neuen Analyse, unter Anwendung von Sauerstoff, erhielt ich von 0,400 Nitronaphtale 0,670 Kohlensäure und 0,075 Wasser = 45,68 C. und 2,08 H.

Digitized by

				berechnet.		gefunden.
19 At.	Kohlenstoff	1451	— 46,18	— 46,08	—	46,00
10 „	Wasserstoff	62	— 1,97	— 1,81	—	2,03
11 „	Sauerstoff .	1100	— 34,97	— 34,80	—	34,67
6 „	Stickstoff .	531	— 16,88	— 17,31	—	17,20
		3144	— 100,00	— 100,00	—	100,00.

Die Entstehung dieser Verbindung läfst sich nicht gut erklären; vergleicht man sie mit dem Nitronaphtalise, so bemerkt man, dafs dieses 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff verloren und die Säure nur 1 At. Sauerstoff abgegeben hätte:

$$C_{20}\,H_{10}\,(N_2\,O_4)_3 + O = C_{19}\,H_{10}\,N_6\,O_{11} + CO_2.$$

Einwirkung des Kalis auf die Nitronaphtalinverbindungen.

Nitronaphtalase. — Ich habe gezeigt, dafs man beim Erhitzen dieser Verbindung mit Kalk- oder Barythydrat das Naphtalin regeneriren könne, und dafs sich gleichzeitig eine geringe Menge eines krystallisirten Körpers bilde, den ich Naphtalase genannt habe. — Ich versuchte einen dem Nitrobenzid von Mitscherlich analogen Körper darzustellen und hielt eine weingeistige Kalilösung mit Nitronaphtalase lange Zeit im Kochen, letzteres veränderte sich indessen durchaus nicht.

Nitronaphtalesinsäure. — Bringt man Nitronaphtalese in eine kalte, weingeistige Kalilösung, so färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, aber die Zersetzung geht nicht weiter.

Erhitzt man zum Sieden, so wird die Flüssigkeit schnell braun, es entwickelt sich etwas Ammoniak und nach ¼ Stunde ist die Zersetzung vollendet. Man verdünnt mit Wasser und filtrirt, um eine kleine Menge brauner Materie oder unzersetztes Nitronaphtalese abzuscheiden. Die wässrige Auflösung wird in der Siedhitze mit Salpetersäure neutralisirt; es entsteht sogleich ein braunschwarzer, sehr voluminöser Niederschlag von Nitronaphtalesinsäure. Sie wird auf einem Filter anhaltend mit kochen-

Digitized by Google

dem Wasser gewaschen, getrocknet und mit etwas Aether behandelt, der ein wenig braune Materie entzieht.

Die getrocknete Säure ist braunschwarz, geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Alkalien bildet sie braune, lösliche und unkrystallisirbare Salze. Auf einem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen und hinterläfst einen voluminösen Rückstand von schwer verbrennlicher Kohle. Die Salze verglimmen beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen.

Von siedender Salpetersäure wird sie ziemlich leicht angegriffen; es bildet sich eine hellbraune Materie, die sich in viel Salpetersäure ganz auflöst. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher verpufft, sich in Alkohol löst und mit Kali und Ammoniak Salze bildet, die sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen unter Feuererscheinung zersetzen. Die saure Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine andere krystallisirte Säure.

0,300 Nitronaphtalesinsäure gaben 0,675 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

0,300 gaben 33 C. C. Stickgas bei 18° und 0,764 B.

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . .	1222	— 62,8	—	62,2
9 „ Wasserstoff . .	56	— 2,8	—	3,2
4 „ Sauerstoff . . .	400	— 20,8	—	21,5
3 „ Stickstoff . . .	265	— 13,6	—	13,1
	1943	— 100,0	—	100,0.

Die Atomgewichtsbestimmungen dieser Säure weichen von einander zu sehr ab, als dafs ich sie anführen könnte.

Die obige Analyse reicht nicht hin zur Erklärung der Bildung dieser Verbindung. Wenn man von dem Nitronaphtalese ½ Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Kohle abzieht, so hat man die Zusammensetzung der Nitronaphtalesinsäure:

$C_{20}\ H_{12}\ O_8\ N_4 - C_2\ O_4 - H_3N - C_2 = C_{16}\ H_9\ O_4\ N_3$.

Es bilden sich wahrscheinlich noch andere Verbindungen. Die filtrirte Auflösung, aus der sich diese Säure abgeschieden hatte, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen braungelben Niederschlag, der aber zu der Quantität der Nitronaphtalesinsäure in keinem Verhältnifs stand.

Nitronaphtaleisinsäure. — Das Nitronaphtaleis wird von einer weingeistigen Kalilösung ziemlich leicht angegriffen. Die Flüssigkeit wird orangeroth, dann braun; mit einer Säure neutralisirt, liefert sie einen braunen voluminösen Niederschlag von Nitronaphtalesinsäure; sie ist der vorhergehenden ähnlich, bildet, wie diese, braune nicht krystallisirbare Salze, die sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entzünden.

Eine Analyse dieser Säure gab kein genügendes Resultat; ich erhielt:

Kohlenstoff	51,5
Wasserstoff	2,6
Sauerstoff	31,5
Stickstoff	14,4.

Diese Zusammensetzung ist wenig von der des Nitronaphtaleise verschieden; da sich aber, unter Entwickelung von Ammoniak, kohlensaures Kali gebildet hat, so kann die Nitronnaphtaleisinsäure nicht der Naphtalinreihe angehören.

Die nachstehende Formel nähert sich der Analyse:

13 At. Kohlenstoff	52,0
8 „ Wasserstoff	2,6
6 „ Sauerstoff	31,6
3 „ Stickstoff	13,8.

Sie ist Nitronaphtaleise minus 2 Aeq. Kohlensäure, ½ Aeq. Ammoniak, ½ Aeq. Cyan und 4 At. Kohle: $C_{20}\ H_{11}\ N_5\ O_{10} - C_2\ O_4 - H_3\ N - CN - C_4 = C_{13}\ H_8\ O_6\ N_3$.

Nitronaphtalisinsäure. — Gieſst man eine weingeistige Kalilösung auf Nitronaphtalise, so entsteht augenblicklich eine rothe Farbe, die aber in der Siedhitze schnell braun wird, unter Ent-

wickelung von Ammoniak. Neutralisirt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so erhält man einen braunen, voluminösen Niederschlag von Nitronaphtalisinsäure. Diese Verbindung ist den beiden vorhergehenden ähnlich; in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung; ihre Salze sind braun und nicht krystallisirbar. Sie enthält mehr Kohlenstoff als das Nitronaphtalis.

Braune Säure aus Nitronaphtal. — Man erhält diese Säure durch Kochen von Nitronaphtal mit einer weingeistigen Kalilösung und Neutralisiren der Flüssigkeit durch eine Säure. Der entstehende braune Niederschlag gleicht dem vorhergehenden. Salpetersäure zersetzt ihn in der Siedhitze unter Bildung von analogen Producten, wie man sie mit Nitronaphtalesinsäure erhält. Die Analyse der Säure weicht wenig von der des Nitronaphtals ab; sie enthält indessen etwas mehr Kohlenstoff.

Untersuchung der Mutterlauge, woraus sich das Nitronaphtales, Nitronaphtalis u. s. w. abgesetzt haben. — Versetzt man die salpetersaure Auflösung, welche das Nitronaphtales enthielt, mit Wasser, so fällt noch eine gewisse Quantität des letztern nieder; beim Verdampfen der Auflösung bis zur Syrupconsistenz, Wiederaufnehmen in Wasser, Filtriren und nochmaligem Verdampfen erhält man Krystalle einer neuen Säure, welche ich *Nitrophtalinsäure* nennen will. Die Mutterlauge, aus der sich diese Krystalle absetzten, gesteht beim Neutralisiren mit Ammoniak zu einer krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man daraus Blättchen von nitrophtalinsaurem Ammoniak.

Beim Concentriren der Mutterlauge setzen sich braune Körner eines anderen Salzes ab, die man mittelst einer Pincette davon trennt. Man löst dieses Salz in kochendem Wasser auf, nachdem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat und läfst es krystallisiren; man erhält so nach einigen Tagen Krystalle, welche sechsseitige Tafeln sind; es ist naphtalinsaures Ammoniak,

Digitized by

das sich sehr leicht nach einer der Basis parallelen Fläche spalten läfst; bei der Destillation zersetzt es sich und liefert rhomboidale oder rectanguläre, sehr weifse, leichte Blättchen von Naphtalimid.

Gieſst man Wasser zu der Säure, woraus das nitronaphtalinsaure Salz sich absetzte, so fällt eine gewisse Quantität dieses letzteren, gemengt mit einer weichen, harzartigen Materie nieder; durch Concentriren der wässrigen Auflösung, um den gröfsten Theil der Salpetersäure zu verjagen, Auflösen in Wasser, Filtriren und nochmaliges Verdampfen erhält man wieder Krystalle von Nitrophtalinsäure. Die Mutterlauge krystallisirt nicht mehr oder erstarrt ganz zu einer festen, kaum krystallinischen Masse.

Durch Behandlung dieser Materie mit viel Wasser und Neutralisiren mit Baryt erhält man einen Niederschlag, der, mit Schwefelsäure zersetzt, eine sehr leicht lösliche Säure liefert, welche beim Verdampfen zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Auflösung, aus welcher der Barytniederschlag sich abgesetzt hat, gab beim Verdampfen eine gelbliche, krystallinische Kruste. Diese hinterliefs bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine neue, leichtlösliche Säure, die beim Verdampfen zu einer Masse gestand; es war vielleicht die nämliche, wie die vorhergehende.

Phtalinsäure (Naphtalinsäure). — Vor einigen Jahren habe ich eine Abhandlung über die Naphtalinsäure publicirt, ohne die Versuche anzugeben, die mich zur Feststellung ihres Atomgewichts geführt haben. Ich habe damals angeführt, dafs das naphtalinsaure Silberoxyd beim Erhitzen sich so rasch zerzetzte, dafs das daraus abgeleitete Atomgewicht kein Vertrauen verdiene, und dafs ich einen Verlust an Silber gehabt haben müsse. Da ich zur Wiederholung meiner Versuche keine Säure mehr besafs, so liefs ich mich durch eine theoretische Betrachtung leiten; ich nahm

an, zur Festsetzung des Atomgewichts, dafs das Naphtalin, bei seinem Uebergang in Säure, keinen Kohlenstoff verloren habe.

Die Kritik von Hrn. Liebig, die direkte Bildung von Naphtalinsäure durch Salpetersäure und die Zusammensetzung der Nitrophtalinsäure haben mich bewogen, meine früheren Versuche zu wiederholen. Ich habe mit Vergnügen gesehen, dafs sie richtig waren und dafs sie mit den neuen Formeln, welche ich gebe, besser übereinstimmen, als mit den alten.

Da die Naphtalinsäure keine 20 At. Kohlenstoff enthält und folglich nicht mehr der Naphtalinreihe angehören kann, so werde ich sie nun *Phtalinsäure* nennen.

0,400 der sublimirten Verbindung gaben 0,942 Kohlensäure und 0,100 Wasser.

0,600 phtalinsaures Bleioxyd, durch Zersetzung von Bleizucker mit neutralem phtalinsaurem Ammoniak dargestellt, gaben 0,359 Bleioxyd. Das Atomgewicht der Säure ist hiernach 936.

Diefs führt zu folgender Formel:

		berechnet.		gefunden.
8 At. Kohlenstoff . .	611,4	— 65,2	—	65,10
4 „ Wasserstoff . .	25,0	— 2,6	—	2,77
3 „ Sauerstoff . . .	300,0	— 32,2	—	32,13
	936,4	— 100,0	—	100,00.

Nach der früheren Formel C_{10} H_4 O_4 hätte man 64,2 Kohlenstoff erhalten müssen; meine ältere Analyse gab 64,7.

Phtalinsaures Ammoniak. — Dieses Salz enthielt nach der früheren Formel auf 1 At. Säure $^3/_4$ At. Ammoniak. Meine frühere Analyse läfst sich nun durch eine viel einfachere Formel ausdrücken; nämlich:

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . .	1223	— 52,8	—	52,1
18 „ Wasserstoff . .	112	— 4,8	—	4,9
8 „ Sauerstoff . . .	800	— 34,6	—	34,0
2 „ Stickstoff . . .	177	— 7,8	—	9,0
	2312	— 100,0	—	100,0.

Digitized by

Es ist hiernach ein saures Salz $2\ (C_8\ H_4\ O_3) + N_2\ H_3\ O + H_2\ O$.

Phtalimid. — Destillirt man das vorhergehende Salz, so erhält man Wasser und Phtalimid; die Analyse des letzteren gab mir in 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,8
Wasserstoff	3,3
Sauerstoff	22,9
Stickstoff	9,0.

Ich hatte daraus die Formel $C_{10}\ H_5\ O_3\ N$ abgeleitet, welche aber nur 7,4 Stickstoff verlangt. Nach dem neuen Atomgewicht der Phtalinsäure erhält man folgende Formel:

8 At.	Kohlenstoff	611,5 —	65,8
5 „	Wasserstoff . . .	31,0 —	3,3
2 „	Sauerstoff	200,0 —	21,4
1 „	Stickstoff	88,5 —	9,5
		930,9 —	100,0.

Es ist saures phtalinsaures Ammoniak minus Wasser: $C_8\ H_4\ O_3 + H_3\ N + 2\ H_2\ O = C_8\ H_2\ O_2,\ H_3\ N + 3\ H_2\ O$.

Durch Behandlung von Chlorwasserstoff-Chlornaphtales mit kochender Salpetersäure erhielt ich, aufser Phtalinsäure, Krystalle von Kleesäure; die Umwandlung von Naphtalin und Chlorwasserstoff-Chlornaphtales (oder Naphtalinchlorür, wie ich später zeigen werde) in Phtalinsäure ist nun leicht zu erklären:

$$C_{20}\ H_{16} + O_{16} = C_{16}\ H_8\ O_6 + C_4\ O_6 + 4\ H_2\ O.$$

Die Phtalinsäure, welche man erhält, ist wasserhaltig; sie hat die Formel $C_8\ H_4\ O_3 + H_2\ O$; das entstandene Wasser bleibt also ganz mit den Säuren verbunden.

Nitrophtalinsäure. — Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Säure mufs zu ihrer völligen Reinigung 1—2mal aus Alkohol krystallisirt werden. Sie setzt sich daraus, beim freiwilligen Verdunsten, in schönen, schwach gelblichen

Krystallen ab; es sind rhomboidale, gewöhnlich aber sechsseitige, von einem schiefen Prisma abgeleitete Tafeln. Sie ist ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst und bläht sich dann, unter Abgabe von Wasser, beträchtlich auf; ein Theil destillirt unverändert über, bald färbt sich aber die Säure braun, entwickelt salpetrige Dämpfe und zersetzt sich endlich plötzlich, mit Rücklassung von viel kohliger Materie, die bei raschem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen verpuffen kann.

Die Säure gab bei der Analyse:

I. 0,300 gaben 0,497 Kohlensäure und 0,072 Wasser.
II. 0,300 „ 0,495 „ „ 0,070 „
III. 0,300 „ 0,495 „ „ 0,068 „
0,200 „ 11,5 C. C. Stickgas bei 0,760 M. und bei 17° = 10,6 C. C. bei 0°.

Diefs entspricht:

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
16 At. Kohlenstoff. .	1223,0	45,95	45,80	45,62	45,62
10 „ Wasserstoff .	62,5	2,35	2,66	2,59	2,51
2 „ Stickstoff . .	177,0	6,65	6,70	6,70	6,70
12 „ Sauerstoff . .	1200,0	45,03	44,84	45,09	45,07
	2662,5	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wasserfreie Nitrophtalinsäure. — Erhitzt man Nitrophtalinsäure sehr langsam in einer Röhre, so sublimiren weifse, zolllange Nadeln, ähnlich der sublimirten Phtalinsäure. Die Säure wird bei dieser Operation wasserfrei. Sie verliert ihren Wassergehalt ebenfalls, wenn man sie einige Augenblicke im Schmelzen erhält.

I. 0,300 gaben 0,540 Kohlensäure und 0,049 Wasser.
II. 0,400 „ 0,722 „ „ 0,062 „
III. 0,200 „ 13 C. C. Stickgas bei 0,764 M. und bei 18° = 12 C. C. bei 0,760 M. und 0°.

Digitized by Google

Hiernach erhält man:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
16 At.	Kohlenstoff . .	1223,0	50,18	49,77	49,91
6 „	Wasserstoff . .	37,5	1,55	1,81	1,72
2 „	Stickstoff . . .	177,0	7,26	7,59	7,59
10 „	Sauerstoff . . .	1000,0	41,01	40,83	40,78
		2437,5	100,00	100,00	100,00.

Es ist die Formel des Hydrats minus 2 At. Wasser.

Nitrophtalinsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer neutralen Auflösung von nitrophtalinsaurem Ammoniak. Der weifse Niederschlag zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen unter Lichterscheinung. Man mufs das Salz bei der Analyse in sehr kleinen Portionen und sehr langsam in einer Platinschale erhitzen; es schmilzt und zersetzt sich alsdann ohne Explosion.

0,400 gaben 0,200 metall. Silber, was in 100 Th. giebt:

	berechnet.	gefunden.
C_{16} H_6 N_2 O_{12} . .	2637,5 —	49,39 —	50,0
2 Ag.	2702,5 —	50,61 —	50,0
	5340,0 —	100,00 —	100,0.

Nitrophtalinsaures Ammoniak. — Das neutrale Salz erhält man nur sehr schwierig; concentrirt man, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, eine Auflösung von Nitrophtalinsäure in Ammoniak, so setzen sich vorzugsweise glänzende Blättchen eines sauren Salzes ab, welche bisweilen dichtere und weniger grofse Krystalle von neutralem Salz beigemengt enthalten.

Das neutrale Salz krystallisirt in schiefen Prismen mit rhombischer Basis, deren stumpfe Winkel gewöhnlich abgeschnitten sind. Bei der Analyse gaben:

I. 0,300 — 0,427 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

II. 0,200 — 30 C. C. Stickgas bei 0,768 M. und 15° = 28 C. C. bei 0° und 0,760 M.

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . .	1223	— 39,5	—	39,33
22 „ Wasserstoff . .	137	— 4,4	—	4,73
6 „ Stickstoff . . .	537	— 17,3	—	17,70
12 „ Sauerstoff . .	1200	— 38,8	—	38,24
	3097	— 100,0	—	100,00.

Es ist neutrales, wasserfreies Salz, $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\ N_2\ H_8\ O$.

Ich habe versucht, durch Destillation von nitrophtalinsaurem Ammoniak das Nitrophtalimid darzustellen; es schien aber sich nur Nitrophtalinsäure zu erzeugen. Durch Behandlung der wasserfreien Säure mit Ammoniakgas glaube ich indessen eine neue Verbindung erhalten zu haben.

Das nitrophtalinsaure Ammoniak wird durch Chlorbarium, selbst in sehr verdünnter, kochender Lösung weifs gefällt; die Niederschläge durch Chlorstrontium und Chlorcalcium sind etwas auflöslicher. Es werden ferner salpetersaures Quecksilberoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd weifs gefällt.

Naphtalinchlorür (Chlorwasserstoff-Chlornaphtales) und Naphtalin bilden Phtalinsäure; mit der ersteren Verbindung erhält man gleichzeitig Kleesäure, und mit der zweiten Nitrophtalinsäure und eine dritte, leichtlösliche Säure, die beim Concentriren zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Abgesehen von letzterer, läfst sich die Bildung dieser Säuren leicht erklären. Das Naphtalin oder sein Chlorid verwandelt sich zuerst in Phtalinsäure und Kleesäure. Die Phtalinsäure selbst scheint in Nitrophtalinsäure überzugehen, indem sie ½ Aeq. Wasserstoff gegen ½ Aeq. Untersalpetersäure austauscht. Man findet in der That folgendes Verhältnifs zwischen beiden Säuren:

$$C_8\ H_4\ O_3 + H_2O \text{ und } C_8\ H_3\ (NO_2)\ O_3 + H_2O.$$

Auf diese Weise ausgedrückt, gehörten diese Säuren derselben Reihe an; sie würden dieselbe Sättigungscapacität haben;

die letztere enthielte aber halbe Aequivalente von Wasserstoff und Untersalpetersäure. Verdoppelt man die Formel der stickstoffhaltigen Säure, so müfste man auch die der anderen doppelt nehmen, da sich beide in vieler Hinsicht nahe stehen.

Ich werde in einer anderen Abhandlung diese Schwierigkeit zu heben suchen.

Das Naphtalin liefert nun durch Salpetersäure folgende, in ihrer Art einzige Reihe; ($N_2 O_4$ ist darin durch X und HN durch Jm ausgedrückt):

Naphtalin	C_{20}	H_{16}		
Nitronaphtalase . . .	C_{20}	H_{14}	X	
Nitronaphtalese . . .	C_{20}	H_{12}	X_2	
Nitronaphtaleise . . .	C_{20}	H_{11}	$X_2\frac{1}{2}$	
Nitronaphtalise . . .	C_{20}	H_{10}	X_3	
Phtalinsäure	C_{16}	H_8	O_4,	O_2
	C_{16}	H_8	XO_4,	O_2
Phtalimid	C_{16}	H_8	O_4,	Jm_2
Nitrophtalinsäure . . .	C_{16}	H_6	XO_4,	O_2
Nitronaphtale	C_{10}	H_{10}	N_6	O_{11}

(Revue scientif. T. VI. p. 76.)

Ueber die Zusammensetzung des Nicotins und einiger seiner Verbindungen;

von *V. Ortigosa.*

Die Darstellung des zu folgenden, auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig unternommenen, Versuchen dienenden Nicotins geschah nach dem von ihm in diesen Annalen Bd. XVIII. S. 66. angegebenen Verfahren. Ich gebe indessen hier eine nähere Beschreibung davon, da es zur Gewinnung des Nicotins im reinen Zustande etwas abgeändert wurde.

Digitized by Google

Tabackstaub (wie er leicht in grofsen Quantitäten in Tabacksfabriken zu erhalten ist) wurde 24 Stunden kalt mit Wasser digerirt, das mit etwas Schwefel- oder Salzsäure angesäuert war. Die abgepresste Flüssigkeit wurde zur Syrupconsistenz verdampft und der dunkelbraune, sehr scharf schmeckende Rückstand mit ohngefähr $^1/_6$ seines Volums einer starken Kalilauge destillirt, indem dem Retorteninhalte hier und da etwas Wasser zugefügt wurde, sowie die Destillation in Folge der Concentration schwieriger zu werden anfing. Das Destillat ist eine Auflösung von Nicotin und Ammoniak, auf der, wenn sie concentrirt ist, ein Theil des ersteren in Gestalt eines hellbräunlichen Oeles schwimmt. Man neutralisirt es mit Schwefelsäure, oder besser mit Kleesäure, da erstere auf das Nicotin zersetzend einzuwirken scheint, und verdampft zur Trockne. Die braune krystallinische Salzmasse wird mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, welcher das kleesaure Nicotin auflöst und das kleesaure Ammoniak auf dem Filter zurückläfst.

Die alkoholische Auflösung des kleesauren Nicotins wird zur Syrupsdicke verdunstet, in einem verschliessbaren Gefäfse mittelst Aetzkali zersetzt und die Masse alsdann mit Aether geschüttelt, welcher bei wiederholter Behandlung alles Nicotin aufnimmt.

Die ätherische Auflösung wird nun im Wasserbade destillirt, wo zuerst reiner Aether, dann Aether und Wasser, mit Spuren von Nicotin, endlich ein farbloses, durchsichtiges Oel durchgeht, das gegen Ende der Operation gelblich wird. Posselt und Reimann haben dieses Product als reines Nicotin betrachtet; es scheint aber, nach meinen Analysen noch Wasser und Alkohol zu enthalten. Auch enthielt das Oel, je nachdem ich es zu Ende oder in der Mitte der Destillation abnahm, mehr oder weniger Kohlenstoff. So gaben mir zwei Analysen in 100 Theilen:

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	66,60	—	68,05
Wasserstoff . . .	9,37	—	9,45.

Digitized by Google

Ich versuchte nun dem so erhaltenen Nicotin den Wassergehalt durch geschmolzenes Aetzkali zu entziehen. Das Aetzkali nahm daraus zwar Wasser auf, es löste sich aber auch gleichzeitig ein Theil davon in dem Nicotin auf, und bei der Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche ihrem Verhalten nach, von dem Nicotin abwich. Sie besafs nicht mehr den characteristischen Geruch dieses letzteren, die Analyse gab nur 52 pCt. Kohlenstoff, anstatt 73 pCt., welche das wasserfreie Nicotin enthält, und auf Zusatz von Platinchlorid entstand kein Niederschlag mehr. Erst beim langsamen Verdampfen bildeten sich in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle, eine Eigenschaft, welche dem Nicotinplatinchlorid nicht zukömmt.

Das Nicotin ist farblos, durchsichtig, flüssig wie Oel, von starkem, unangenehmen Geruch nach Tabak. Beim Erwärmen, schon unter 100°, entwickelt es weifse Dämpfe, von unerträglichem Geruch. Es destillirt bei 100° vollkommen über, würde aber im wasserfreien Zustande wahrscheinlich eine höherere Temperatur erfordern. Es hinterläfst bei der Destillation ein in Alkohol lösliches Harz, welches auf Zusatz von Wasser wieder gefällt wird. Erhitzt man das Nicotin auf einem Platinblech mit der Spirituslampe, so entwickeln sich brennbare Dämpfe, während Kohle zurückbleibt, die aber in der Glühhitze vollkommen verschwindet.

Mit der Hälfte oder auch mit weniger Wasser giebt das Nicotin ein klare Auflösung; mehr Wasser bewirkt jedoch Trübung; Alkohol macht diese Trübung augenblicklich verschwinden. Das Nicotin löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether, letzterer entzieht es dem Wasser. Die Auflösungen des Nicotins färben das Curcumapapier braun.

Nicotinplatinchlorid.

Versetzt man eine mit Salzsäure neutralisirte, wässrige Auflösung von Nicotin mit Platinchlorid, so entsteht sogleich ein

Digitized by Google

gelber krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether ganz unlöslich ist. Verdünnte Salzsäure löst ihn beim Erhitzen ganz auf.

War die Auflösung des Nicotins sehr verdünnt, so erhält man, statt des pulverförmigen Niederschlags, ziemlich grofse Krystalle, die, nach der gütigen Bestimmung des Herrn Dr. J. Müller in Giefsen, schiefe vierseitige Säulen des 2 und 1gliedrigen Systems, gebildet durch die Säulenflächen *g* und die gerade Endfläche *c* vorstellen. Die Winkel waren nicht mefsbar, weil die Flächen stark gebogen sind.

Diese Doppelverbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,8625 gaben durch vorsichtiges Glühen 0,294 Platin. Als Atomgewicht des Nicotins ergiebt sich hieraus die Zahl 1045,4.

II. 0,645 gaben 0,220 Platin. Atomgewicht des Nicotins also = 1042,5.

0,924 gaben 0,711 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

0,6525 gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, mittelst Natron und Kalk 0,488 Platinsalmiak.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	21,14 *)
Wasserstoff	3,14
Stickstoff	4,74
Chlor	36,87
Platin	34,11
	100,00.

und führt für die Verbindung zu nachstehender Formel:

			in 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff . .	758,54 —	21,02
18 „	Wasserstoff . .	112,31 —	3,12
2 „	Stickstoff . . .	177,04 —	4,90
6 „	Chlor	1327,95 —	36,79
1 „	Platin	1233,50 —	34,17
		3609,34 —	100,00.

*) Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,85.

Digitized by Google

Die rationelle Formel der Doppelverbindung wäre also C_{10} H_{16} N_2, Cl_2 H_2 + Pt Cl_4, und das reine Nicotin hätte folgende Zusammensetzung:

			in 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff . .	758,54	— 73,26
16 „	Wasserstoff . .	99,83	— 9,65
2 „	Stickstoff . . .	177,04	— 17,09
		1053,41	— 100,00.

Nicotin-Quecksilberchlorid.

Man erhält diese Verbindung durch Fällung von Sublimatlösung mit einer Auflösung von Nicotin. Der Niederschlag ist weifs, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwerlöslich in Alkohol. Er wird schon bei einer Temperatur, die niedriger als die Siedhitze des Wassers ist, theilweise zersetzt, indem er schmilzt und gelblich wird.

I. 0,8005 der trockenen Verbindung gaben 0,3645 Quecksilber. — Hieraus erhält man als Atomgewicht des Nicotins die Zahl 1071,69.

0,8005 gaben 0,515 Chlorsilber.

0,310 gaben 0,315 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

II. 0,497 gaben 0,505 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	28,09	— 27,92
Wasserstoff . .	3,67	— 3,80
Chlor	15,86	
Quecksilber . .	45,53.	

und führt zu der Formel C_{10} H_{16} N_2 + Hg Cl_2, welche verlangt:

Digitized by Google

			in 100 Theilen:
10 At.	Kohlenstoff . .	758,54	— 27,64
16 „	Wasserstoff . .	99,83	— 3,64
2 „	Stickstoff . . .	177,04	— 6,45
2 „	Chlor	442,65	— 16,13
1 „	Quecksilber . .	1265,82	— 46,14
		2743,88	— 100,00.

Ueber Bromkohlenstoff.

Nach Löwig's Angabe*) erhält man einen Bromkohlenstoff, wenn man Brom längere Zeit auf Aether einwirken läfst, von dem Gemische einen ölartigen Körper und Bromwasserstoffsäure, die sich gebildet haben, abdestillirt, den sauren Rückstand mit Kali sättigt und mit Wasser verdünnt, wobei sich Bromkohlenstoff als ein fester Körper in Menge abscheiden soll. Hrn. Völckel wollte diese Darstellung nicht gelingen, weder als er Aether, noch als er Brom im Ueberschufs anwandte, und selbst nicht nach monatelanger Einwirkung von überschüssigem Brom auf Aether. Bei der Destillation des Gemisches im Wasserbade ging ein ölartiges, in Wasser untersinkendes Liquidum über, wahrscheinlich hauptsächlich Bromäthyl. Als der Rückstand mit Kali gesättigt wurde, schied sich ein anderes schweres, ölartiges Liquidum ab, aber nichts Festes. Es war viel weniger flüchtig, war aber jedenfalls ein sehr gemischtes Product, wie sich aus seinem veränderlichen Siedepunct und der variirenden Zusammensetzung der einzelnen davon abdestillirten Portionen zeigte. Dieser Gegenstand erfordert also eine neue Untersuchung.

W.

*) Poggendorff's Annal. Bd. XVI. S. 376.

Digitized by Google

Zusammensetzung des Rakoczy zu Kissingen *).

Specif. Gewicht des Wassers bei + 20°,5 C. = 1,008.

10000 Gewichtstheile Wasser enthalten 92,592 Th. *wasserfreie*, oder 108,876 Th. *wasserhaltige* feste Bestandtheile.

10000 Gewichtstheile Wasser enthalten:

	Ohne Krystallwasser.		Mit Krystallwasser.
Chlornatrium	61,509	—	61,509
Chlormagnesium	8,720	—	16,881
Schwefelsaures Natron . .	5,409	—	12,229
Schwefelsaure Kalkerde .	4,964	—	6,267
Kohlensaure Kalkerde . .	10,222	—	10,222
„ Talkerde . .	0,590	—	0,590
„ Eisenoxydul .	0,137	—	0,137
Schwefelsaures Kali . .	0,972	—	0,972
Kieselsäure	0,069	—	0,069
Brommagnesium . . .	In nicht bestimmbarer Menge.		
Kohlensaure Strontianerde			
„ Manganoxydul			
Phosphorsaures Salz . .			
Thonerde			
Organische Materie . .			
	92,592	—	108,876.

Die Quantität der freien *Kohlensäure*, womit das Wasser gesättigt ist, und die nur in der Quelle selbst mit Sicherheit zu ermitteln ist, wurde nicht bestimmt.

*) Diese Analyse ist von Hrn. Schnedermann im Laboratorium zu Göttingen mit Rakoczy-Brunnen angestellt worden, welchen Prof. Fuchs von der Brunnendirection zu Kissingen in frisch gefüllten und wohl verwahrten Flaschen zugeschickt erhalten hatte.

W.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung der Luft in den Eiern.

Welche Bedeutung die Luft hat, die sich in dem stumpfen Ende des Hühnereies befindet, wozu sie dient, woher sie kommt, ist unbekannt. Sie kann nicht von einer Zufälligkeit abhängen, sondern mufs in einem nothwendigen Zusammenhange mit der Bildung des Eies oder mit der nachherigen Entwickelung des Embryo stehen. Die Kenntnifs ihrer Zusammensetzung ist jedenfalls von Interesse. Die Analysen, welche Bischof und Dulk von dieser Luft gemacht haben, gaben das auffallende Resultat, dafs sie atmosphärische Luft sey mit 2 bis 3 Procent Sauerstoff *mehr* als in der gewöhnlichen Luft. Indessen bei der geringen Menge von Luft, welche sie der Untersuchung unterwarfen — sie nahmen die Luft von nur 8 Eiern — konnte ein sonst unbedeutender Beobachtungsfehler leicht eine Vermehrung des Sauerstoffgehalts um mehrere Procente herbeiführen. Ich veranlafste daher Hrn. Griepenkerl, diese Analyse mit der Luft aus einer viel gröfseren Anzahl von Eiern zu wiederholen. Diese Analyse geschah im Wasserstoffgas-Eudiometer durch den electrischen Funken mit Anwendung von vollkommen reinem, in ausgekochtem Wasser entwickelten Wasserstoffgas.

Auf diesen Umstand wurde besondere Sorgfalt verwendet, da natürlicherweise ein Gehalt an atmosphärischer Luft im Wasserstoffgas den Sauerstoffgehalt in der analysirten Luft scheinbar vermehren mufs.

Zuerst wurden 5 verschiedene Analysen gemacht mit der Luft, die aus 60 Eiern über Wasser aufgesammelt worden war. Diese 5 Versuche gaben 21,5 — 20,0 — 21,8 — 21,1 — 20,7 Procent Sauerstoffgas in der Eierluft.

Von anderen 60 Eiern wurde die Luft über ausgekochtem Wasser aufgesammelt und ebenfalls 5 Analysen davon gemacht.

Digitized by

Diese gaben 21,7 — 20,9 — 21,1 — 21,1 — 20,8 Proc. Sauerstoffgas.

Hieraus geht also mit Gewifsheit hervor, dafs die Luft in den Eiern in ihrer Zusammensetzung nicht verschieden ist von der umgebenden atmosphärischen Luft.

Die angewandten Eier, wiewohl noch ganz frisch, waren doch schon seit Wochen gelegt. Hr. Griepenkerl untersuchte nun auch die Luft von Eiern, die erst wenige Stunden zuvor gelegt waren.

Bei dem ersten Vensuche, mit der Luft aus 15 Eiern, fand er nur 17,9 Proc. Sauerstoffgas. Bei einem zweiten Versuch mit der Luft aus 30 Eiern, bekam er, übereinstimmend damit, 18,5 Proc.

Hieraus scheint also hervorzugehen, als ob die Luft im Ei, so lange es noch nicht gelegt ist, bedeutend weniger Sauerstoffgas enthalte, als die atmosphärische. Es ist wahrscheinlich, dafs der mangelnde Sauerstoff darin als Kohlensäure enthalten ist, die sich nachher, wenn die Eier der Luft ausgesetzt sind, durch die Poren in der Eischaale mit Sauerstoffgas auswechselt, wodurch dann das Verhältnifs zwischen Stickgas und Sauerstoffgas, wie in der umgebenden Luft hergestellt wird. Diese Vermuthung konnte aus Mangel an frisch gelegten Eiern noch nicht geprüft werden. Die Schwierigkeit, sie zu bekommen, ist auch Ursache, dafs von dieser Luft nur zwei Analysen gemacht wurden. Es braucht nicht erinnert zu werden, dafs die Luftmenge aus einem einzigen Ei so wenig beträgt, dafs eine Analyse davon unmöglich ist. W.

Ueber die Darstellung des Selens aus Selenblei.

Die folgende Methode, dieselbe die zur Darstellung des Tel-

Digitized by Google

lurs dient, möchte wohl die einfachste und vortheilhafteste seyn, um das Selen aus dem Selenblei abzuscheiden:

Man pulvert das Selenerz, zieht mit verdünnter Salzsäure den eingesprengten Kalkspath aus Spatheisenstein vollständig aus, vermischt es, nach dem Auswaschen und Trocknen, sehr innig mit seinem gleichen Gewicht kohlehaltigen kohlensauren Kali's (geglühten Weinsteins) und setzt dieses Gemenge, bedeckt mit grobem Kohlenpulver, in einem verschlossenen Tiegel eine Stunde lang einer mäfsigen Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten wird die Masse, die nun alles Selen als Selenkalium enthält, in einer warmen Reibschaale rasch zerrieben, in einen Trichter mit Filtrum gelegt, mit wohl ausgekochtem, siedend heifsem Wasser übergossen, und damit so lange ausgewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft. Dabei mufs der Trichter stets mit Wasser vollgefüllt erhalten werden, damit die Masse nicht mit der Luft in Berührung komme.

Die erhaltene Lösung von Selenkalium hat eine bierrothe Farbe und fängt sogleich an, auf der Oberfläche eine Haut von Selen abzusetzen. Man läfst sie in flachen Schaalen einige Tage lang an der Luft stehen, wobei sich das Selen hauptsächlich an der Oberfläche als eine dünne, röthlichschwarze, halbmetallische Kruste abscheidet, die man öfters zerstört, um den Luftzutritt zu befördern. Wenn sie sich endlich nicht wieder bildet und die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man das Selenpulver ab und wäscht es aus. Es ist noch nicht vollkommen rein, man reinigt es leicht durch Destillation; wobei es einen kleinen Rückstand von Selenmetallen hinterläfst.

Nach Versuchen, die Hr. Beringer hierüber angestellt hat, bekommt man auf diese Weise den ganzen Selengehalt des Erzes. Eine geringe Menge bleibt zwar in der Flüssigkeit zurück, wahrscheinlich als selenigsaures Kali, entstanden durch die Oxydation an der Luft; man bekommt es aber leicht daraus durch

Sättigen der Flüssigkeit mit schwefliger Säure, Erhitzen und nachherige Uebersättigung mit Salzsäure.

Das Selenblei enthält, aufser dem Selenquecksilber, oft so viel Selensilber, dafs es der Mühe werth ist, bei dieser Gewinnung des Selens zugleich das Silber zu gewinnen. Man schmilzt dann die kohlige Masse, die nach der Auslaugung des Selenkaliums bleibt, mit einem gehörigen Zusatz von kohlensaurem Kali zusammen, wodurch man einen Regulus von silberhaltigem Blei bekommt, aus dem man das Silber am besten durch Abtreiben erhalten kann. Aus dem Selenerz, welches zu diesen Versuchen diente, wurden nicht weniger als 20 Procent reines Silber erhalten. W.

Ueber den Alkaligehalt der Kalksteine.

Die von Kuhlmann*), durch die Folgerungen, die sie veranlafst, nicht unwichtige Beobachtung, dafs die Kalksteine häufig Alkali enthalten, ist durch Hrn. Beringer bei der Untersuchung dreier Kalksteinproben aus dem Muschelkalk, der eine aus der Nähe von Göttingen, der zweite von Hameln, der dritte von Cassel, vollkommen bestätigt worden. In allen fand er ganz leicht nachweisbare Mengen von Kali. Aus den beiden ersten konnte es als kaustisches Kali, nach dem Brennen des Steins, mit Wasser ausgezogen werden. Nach Ausfällung der Kalkerde mit Kohlensäure, und Abdampfen blieb es als zerfliefsendes kohlensaures Salz zurück.

Da die Steine frei zwischen Kohlen gebrannt worden waren, und daher der Einwurf gemacht werden konnte, dafs das Kali aus der Asche der Kohlen herrühre, indem es, wenn auch äusserlich der Stein vollkommen von Asche befreit worden war,

*) Annalen Bd. XXXVIII. S. 42.

Digitized by Google

bei seiner Flüchtigkeit denselben durchdrungen haben könne, so wurde die Analyse des dritten Steins, der zu Cassel zur Fabrikation eines vortrefflichen Cements dient, auf die Weise gemacht, dafs er in Salzsäure aufgelöst, die Hauptmenge des Kalks zuerst durch reines kohlensaures, und der übrige nachher durch oxalsaures Ammoniak gefällt, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdunstet und die Salzmasse zur Verjagung der Ammoniaksalze erhitzt wurde. Der Rückstand, weil er viel Chlormagnesium enthielt, wurde bis zur vollständigen Zersetzung desselben in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht, mit Wasser ausgezogen und abgedampft, worauf das Chlorkalium zurückblieb.

W.

Ueber das Theobromin;

von *A. Woskresensky.*

Schon lange Zeit kannte man die beiden stickstoffreichen Substanzen, das Caffein und das Thein; ihre Identität wurde aber erst im Jahr 1837 durch Mulder und Jobst nachgewiesen.

Nachdem die Anwesenheit des Caffeins in beiden so verschiedenen Pflanzen einmal erkannt war, lag es sehr nahe denselben Stoff oder wenigstens einen ähnlichen in der Cacaobohne zu suchen, deren schwach bitterer Geschmack vollkommen an das Bitter des Caffeins erinnert, und die auch die Haupteigenschaft des Caffees, die aufregende Kraft, besitzt, welche denselben so gesucht macht.

Zu diesem Ende behandelte ich die Cacaobohnen, so wie sie im Handel vorkommen, mit destillirtem Wasser, digerirte sie eine Zeit lang im Wasserbade und liefs dann den Auszug durch Leinwand laufen. Eine vorsichtig zugesetzte Auflösung von es-

sigsaurem Bleioxyd erzeugte eine starke Fällung und die klare, von dem Niederschlag abfiltrirte und von überschüssigem Blei befreite Flüssigkeit lieferte nach dem Verdampfen eine weifse Substanz, die aber noch von den färbenden Stoffen der Mutterlauge enthielt.

Um sie zu reinigen, löst man sie wieder in kochendem Alkohol auf, filtrirt die heifse Auflösung und erhält bei der Abkühlung ein krystallinisches, weifses, schwach röthliches Pulver, das man von Neuem mit Alkohol behandelt, bis die Materie ganz rein ist.

Beim ersten Anblick erkennt man leicht, dafs es kein Caffein, sondern ein eigenthümlicher Körper ist, den ich *Theobromin* nennen will. Es ist ein krystallinisches Pulver, von schwach bitterem, dem des Caffeins und der Cacao selbst ganz entsprechenden Geschmack; wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz entwickelt sich dieser Geschmack nur langsam und hat wenig Intensität. An der Luft verändert sich das Theobromin nicht, bei 100° verliert es nur 0,81 pCt. seines Gewichts; bei 250° fängt es an braun zu werden und in höherer Temperatur verflüchtigt es sich, unter Bildung eines krystallinischen Sublimats und Hinterlassung von etwas Kohle.

Das Theobromin ist wenig auflöslich in heifsem Wasser; beim Erkalten opalisirt die Flüssigkeit etwas, was beweist, dafs es im kaltem Wasser noch weniger löslich ist. In Alkohol und Aether ist es noch schwerer löslich, als in Wasser. Säuren und Alkalien zersetzen es nicht und gehen auch keine Verbindung damit ein. Gerbsäure bildet damit eine Verbindung, die sich in einem Ueberschufs von Säure, in Alkohol und selbst in heifsem Wasser auflöst.

Mit einer verdünnten Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt die wässrige Theobrominlösung einen weifsen, krystallinischen, schwer in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag,

wahrscheinlich eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit der angewandten Substanz.

Die Elementaranalyse des Theobromins gab folgende Resultate:

I. 0,3754 gaben 0,641 Kohlensäure und 0,1533 Wasser.
II. 0,2345 „ 0,3984 „ „ 0,0973 „
III. 0,2451 „ 0,414 „ „ 0,0996 „
0,2921 „ 82,5 C. C. Stickgas bei 29,6″ B. und 16,18° C.

Diefs gibt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	47,21	46,97	46,71
Wasserstoff . .	4,53	4,61	4,52
Stickstoff . . .	35,38	35,38	35,38
Sauerstoff . . .	12,88	13,04	13,39
	100,00	100,00	100,00.

und entspricht der Formel $C_9 H_{10} N_6 O_2$, welche verlangt:

		in 100 Th.
9 At. Kohlenstoff . .	687,91	46,43
10 „ Wasserstoff . .	62,39	4,21
6 „ Stickstoff . . .	531,12	35,85
2 „ Sauerstoff . . .	200,00	13,51
	1481,42	100,00.

Es ist bemerkenswerth, dafs der Stickstoffgehalt des Theobromins beträchtlicher ist, als der des Caffeins, welches bis jetzt als eine der stickstoffreichsten Pflanzensubstanzen betrachtet wurde.

Wenn nun die nährende Kraft der verschiedenen Stoffe durch ihren Gehalt an Stickstoff bedingt ist, eine Ansicht, die von Payen und Boussingault als allgemeines Gesetz aufgestellt wurde, so wäre das Theobromin eine der nährendsten Pflanzensubstanzen.

Benachrichtigung.

Ich bitte meine Freunde, die von mir Freiexemplare des Handwörterbuchs der Chemie erhielten, sich für die ihnen fehlenden Hefte an Hrn. Dr. Will in Giefsen zu wenden, und anzugeben, auf welchem Wege sie die Zusendung derselben wünschen. Ich habe die Namenliste verlegt, was der Grund ist, dafs die Zusendung nicht unmittelbar erfolgen konnte.

Justus Liebig.

Anzeige für Chemiker.

Der Famulus des chemischen Laboratoriums in Giefsen, Heinr. Aubel, hat alle neueren chemischen Apparate, namentlich Probirröhren, vollständige Apparate zur organischen Analyse, kupferne Wasser- und Oelbäder u. s. w. u. s. w. vorräthig und giebt sie zu billig berechneten Preisen ab.

Erklärung.

In ihrem eigenen, so wie im Interesse des Verfassers und des Publikums, sieht sich die unterzeichnete Verlagshandlung veranlafst zu erklären, dafs die in *Quedlinburg bei* Basse herauskommende, von ihm sogenannte „neue, wohlfeile Ausgabe von Berzelius's Lehrbuch der Chemie in gedrängter Form, bearbeitet von F. Schwarze" nichts Anderes als ein *unrechtmässiger, verstümmelter Nachdruck* des Originalwerks ist, in welchem sich Käufer um so mehr täuschen würden, als er, bereits im J. 1832 begonnen, nicht einmal nach der in gegenwärtigem Jahre vollständig in 10 Bänden erschienenen dritten und vierten Originalausgabe, sondern nach der früheren Ausgabe von 1825—1831 fabricirt worden ist.

Dresden im Sept. 1841.

Arnoldische Buchhandlung.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLI. Bandes zweites Heft.

Zur Theorie des Electrophors und über eine Quelle von Fehlern beim Gebrauche des Condensators;

von *H. Buff.*

Wenn schon man allgemein darüber einverstanden ist, dafs der Zweck der *Form* oder des *Tellers* bei dem Electrophor nicht blofs darauf beschränkt ist, zum Schutze des Harzkuchens zu dienen, so scheint doch bisher die Wirksamkeit dieser unteren Metallbelegung in ihrem ganzen Umfange nicht ganz richtig aufgefafst worden zu seyn.

Der am meisten in die Augen fallende Einflufs der Form besteht in einer Wirkung, welche mit derjenigen des Ankers bei dem Magnete, einige Analogie hat. Sie gestattet nämlich, dem Harzkuchen eine stärkere Ladung beizubringen; denselben gleichsam mit Electricität zu übersättigen.

Die electrische Erregung des Harzes durch Reiben mit Haaren, läfst sich bekanntlich, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft und des Reibzeuges nur bis zu einer gewissen Intensität steigern. Ueber diese hinaus, haftet die neu entwickelte — E. nicht mehr an dem Harze, sondern verbindet sich sogleich wieder mit ihrem Gegensatze in dem Katzenpelz. Durch den Einflufs der metallischen Unterlage wird aber die in dem Kuchen

geweckte — E. sogleich beschäftigt und folglich ihre Spannung vermindert. Die Dichtigkeit der durch Reiben erregten Electricität kann also in der That beträchtlich vergrösert werden, bevor derjenige Grad der freien Spannung eintritt, der je nach den Umständen dem Maximum entspricht.

Diese Wirkung der Form ist häufig bemerkt worden, auch weifs man, dafs wenn ein an seiner leitenden Unterlage nicht fest hängender Harzkuchen durch Reiben eine möglichst starke Ladung erhält, und dann von dem Teller abgehoben wird, aus allen Puncten desselben gegen den genäherten Knöchel lebhafte Funken hervorbrechen; eine Erscheinung die nicht eintritt, so lange das Harz auf der Metallplatte aufliegt.

Wie kommt es nun, dafs ungeachtet dieser bindenden Kraft der Metallform, die ganze Menge der — E. des Harzkuchens, zur Ladung des Deckels in Wirksamkeit zu treten vermag?

In den Lehrbüchern der Physik findet man darüber folgende Erklärung; man sagt: Da die — E. auf der *Oberfläche* des Harzes verbreitet ist, so mufs ihre vertheilende Kraft auf den, auf der Oberfläche unmittelbar aufliegenden Deckel eine bei weitem gröfsere Wirksamkeit äufsern, als auf die entfernter liegende Form. Setzt man also beide (nämlich Form und Deckel) in leitende Verbindung, so dafs sie gleichsam einen einzigen Leiter bilden, so wird sich sogleich das Uebergewicht der electrischen Thätigkeit des Harzes gegen den Deckel richten; die vorher gebundene + E. der Form wird folglich frei und verbindet sich mit einer entsprechenden Menge — E. des Deckels, während eine gleich grofse Menge + E. des letzteren nunmehr von der Harzelectricität gebunden wird.

Nach dieser Erklärung begreift man allerdings, dafs nach erfolgter Berührung beider Belegungen, in dem Deckel eine beträchtlich gröfsere Menge von + E. angehäuft seyn mufs, als in dem Teller. Allein bei richtiger Würdigung des Gesetzes der electrischen Atmosphärenwirkung sieht man zugleich, dafs eine

Digitized by Google

gewisse, wenn auch noch so geringe Menge von + E. in der Form zurückbleiben müfste; eben so gewifs, als ein beliebig geformter Leiter der Electricität, in der Nähe eines electrischen Körpers, und nachdem man ihn mit dem Finger berührt hat, an allen Stellen seiner Oberfläche mit entgegengesetzter Electricität behaftet ist, wenn gleich dieselbe an den dem electrischen Körper zunächst liegenden Puncten die gröfste Dichtigkeit besitzt.

Das Zurückbleiben eines mehr oder weniger grofsen Antheils von + E. in der Form eines guten Electrophors, nachdem beide Metallscheiben in Berührung standen, widerspricht jedoch den gewöhnlichen Erfahrungen.

Pfaff, in Gehler's Wörterbuch Bd. III. S. 747. glaubt, wie es scheint, diese Schwierigkeit dadurch weggeräumt zu haben, dafs er sagt: „Bei dem Mangel einer in Betracht kommenden Entfernung zwischen Deckel und Kuchen, werde die Wirkung (nämlich die Atmosphärenwirkung der auf der Oberfläche des Harzes haftenden — E.) auf die + E. der Form vernichtet." Man findet jedoch, dafs auch bei weniger gut ausgeführten Electrophoren, die + E. der Form spurlos verschwindet, und dafs diefs, wenn die Harzscheibe dünn ist, geschieht, ohne dafs der Deckel ganz aufliegt. Ja man überzeugt sich leicht, dafs zuletzt in der unteren Metallbelegung — E. gebunden wird.

Man befestige auf dem oberen Ende eines Pendel-Electrometers eine Metallplatte und lege darauf eine Harzscheibe von etwas gröfserem Durchmesser. Man reibe hierauf die Oberfläche des Harzes mit Katzenpelz, während die frei werdende — E. der metallischen Unterlage beständig abgeleitet wird. Wenn man nun die so electrisirte Harzfläche mit einer zweiten Metallplatte bedeckt, so gewinnt man eine Art von Electrophor, dessen obere oder Deckelplatte durch gleichzeitige Berührung beider Metallplatten geladen werden kann. Angenommen diefs sey geschehen, so entferne man die Harzscheibe sammt der darauf liegenden oberen Platte, ohne jedoch die untere Platte, den Teller des

Electrophors, zu berühren. Die Goldblättchen des Electroscops werden mit — E. divergiren, zum Beweise, dafs in der unteren oder Tellerplatte — E. gebunden war. Nähert man hingegen die Harzscheibe, auf welcher die Deckelplatte noch aufliegt, dem Electroscope, so verräth dasselbe die Gegenwart von freier + E.

Die Erklärung dieses Verhaltens ergiebt sich aus der eigenthümlichen Beschaffenheit des electrisirten Harzkuchens, welche zwar nicht unbekannt ist, aber, wie es scheint, meist übersehen wird. Eine Harzplatte nämlich, der man auf der einen Seite, durch Reiben oder auf andere Weise einen bestimmten electrischen Zustand einprägt, nimmt man auf der andern Seite die entgegengesetzte electrische Beschaffenheit an.

Die + E. auf der der Form zugewendeten Fläche des Harzkuchens ist zwar in der Regel nicht direkt wahrnehmbar. Sie kann aber leicht bemerklich gemacht werden, indem man die Oberfläche des Harzes mit dem Metalldeckel bedeckt, diesen mit dem Finger berührt und dadurch die durch Reiben entwickelte — E. beschäftigt.

Der Grund warum die + E. des Harzes vorher nicht bemerkbar war, kann nur darin liegen, weil die gegenüberstehende — E. durch den Reibungsprocefs meist vollständiger entwickelt ist, und also die Wirkung der letzteren vorherrscht.

Zuweilen, zumal bei Anwendung dicker Harzscheiben, läfst sich die Gegenwart von + E. selbst auf die angegebene Weise nicht sichtbar machen. Fährt man indessen fort zu reiben, oder überläfst man nur die geriebne Harzscheibe einige Zeit sich selbst, so wird die entgegengesetzte Electricität auf der nicht electrisirten Seite zuletzt immer zum Vorschein kommen.

Es ist bemerkenswerth, dafs in dem Grade, als die + E. auf der nicht electrisirten Fläche sich mehr und mehr entwickelt, die Atmosphärenwirkung der gegenüberstehenden — E. abnimmt, ohne dafs dadurch die electrophorischen Wirkungen der Harzscheibe in gleichem Verhältnisse vermindert werden.

Digitized by Google

Man begreift jetzt leicht, dafs die positive Electricität auf der unteren Fläche des Harzkuchens, so wie sie beginnt frei zu werden, eine Vertheilung der natürlichen Electricitäten der Form herbeiführen mufs; — E. wird gebunden, + E. wird abgestofsen. Ebenso einleuchtend ist es, dafs die + E. des Harzes, bevor sie durch die — E. der Form eine Beschäftigung finden konnte, einen Theil von der — E. des Harzes gebunden hielt, und dafs folglich die letztere eine ganz freie Thätigkeit auf die Electricitäten des Deckels nur dann ausüben kann, nachdem sie dem Einflusse ihres Gegensatzes an der unteren Fläche entzogen worden.

Diese Bedingung nun wird erreicht durch die Gegenwart der Metallform, und zwar tritt ihr Nutzen in dieser Hinsicht um so deutlicher hervor, je dünner die Harzscheibe ist, deren man sich bedient.

Der entgegengesetzte electrische Zustand des Harzkuchens ist nicht blos oberflächlich, sondern er durchdringt die ganze Masse des Harzes. Folgender Versuch zeigt diefs aufs Bestimmteste:

Vier dünne Harzscheiben oder vier ganz trockne Glasscheiben von gleicher Gröfse wurden aufeinander gelegt und dadurch gleichsam eine einzige viermal so dicke Scheibe erhalten. Man ertheilte der einen Seite derselben eine stark electrische Ladung, sey es durch Reiben oder auf andere Weise. Die Rückseite erhielt dann einen entgegengesetzt electrischen Zustand; wiewohl in geringerem Grade. Wurden hierauf die Scheiben auseinander genommen und besonders auf ihr electrisches Verhalten geprüft, so liefs sich an jeder derselben ein electrischer Zustand erkennen, und zwar zeigten diejenigen Flächen, welche mit der ursprünglich electrisirten Oberfläche gleich gerichtet waren, die gleichartige, die abgewendeten Flächen die ungleichartige Electricität.

Digitized by

Dieser haftende electrische Zustand nicht leitender Scheiben verliert sich nach Verlauf einiger Stunden in der Regel von selbst. Dafs jedoch dieses Verschwinden mehr die Folge einer inneren Aktion, als einer Ableitung durch Luft und Feuchtigkeit ist, scheint aus dem Umstande hervorzugehen, dafs eine electrisirte Glasplatte, nachdem man sie unter Wasser getaucht und wieder abgetrocknet hatte, noch immer (d. h. ohne dieselbe von neuem zu electrisiren) zu electrophorischen Versuchen gebraucht werden konnte.

Um einen geriebenen Harzkuchen auf lange Zeit im electrischen Zustande zu erhalten, ist es bekanntlich nothwendig, beide Flächen mit Metallplatten zu belegen. D. h. die Electricitäten an beiden Oberflächen müssen beschäftigt und dadurch der Aktion aufeinander entzogen werden.

Der Theorie des Electrophors gemäfs, mufs die Wirksamkeit dieses Apparats zunehmen, wenn die Dicke des Harzkuchens abnimmt. Bei Vergleichung mehrerer Schellackplatten, von welchen die dünnste noch nicht $^2/_3$ P. L. Dicke hatte, ergab sich die vollkommenste Bestätigung dieser Ansicht; jedoch nur in dem Falle, wenn das Harz an der Oberfläche der Form nicht angeschmolzen war.

Eine festhängende Harzscheibe von etwa $^2/_3$ Linie Dicke, konnte augenscheinlich nicht bis zu derselben Stärke geladen werden, als eine nur lose aufliegende Scheibe von derselben Dicke, und sie verlor die ihr beigebrachte Ladung unter ganz gleichen Umständen weit schneller.

Es scheint hiernach, dafs die innigere Berührung zwischen Harz und Metall, im letzteren Falle den Uebergang der entgegengesetzten Electricitäten zu einander begünstigt; und man begreift unter diesen Umständen, warum dünne Schellacküberzüge der Metallplatten nicht fähig sind, starke Ladungen nach Art des Electrophors anzunehmen, noch dieselbe lange Zeit zu erhalten.

Digitized by Google

Erhitzt man eine mit Schellackfirnifs bekleidete Metallplatte bis zum Erweichen der dünnen Harzschicht, so verliert sich der electrische Zustand, welchen man ihr zuvor ertheilt hatte, augenblicklich.

Die Eigenschaft dünner Harz- oder Firnifsschichten, electrische Ladungen nach Art des Electrophors, wenn auch nur von geringer Intensität und wenn auch nur auf kurze Zeit annehmen zu können, ist von grofser Bedeutung beim Gebrauche des Condensators.

In der That verhält sich jede Condensatorplatte wie Teller und Kuchen eines Electrophors, während die andere Platte die Rolle des Deckels übernimmt.

Wenn man nun bedenkt, dafs das blofse Auflegen einer Condensatorplatte auf den Tisch, auf Papier oder sonst eine ungleichartige Fläche, zumal wenn dieses Auflegen mit Reiben verbunden ist, hinreicht, derselben mehr oder weniger grofse Spuren von Electricität einzuprägen; dafs diese kleinen Ladungen im Laufe der Versuche sich mehr und mehr häufen, ohne darum eine in die Augen fallende Wirkung auf das Electrometer hervorbringen zu müssen; so sieht man ein, warum verschiedene Beobachter, beim Gebrauche des Condensators, häufig zu ganz entgegengesetzten Resultaten gelangen konnten, und zwar um so leichter, je empfindlicher die Instrumente waren, deren sie sich bedienten.

Diese Fehlerquelle wird aber dadurch um so gefährlicher, dafs sie sich nicht leicht direkt entdecken läfst. Wegen der Dünne der Harzschicht wird nämlich eine beträchtliche, z. B. negativ electrische Ladung, die man derselben ertheilt hat, durch die positive Electricität so vollständig gebunden, dafs selbst die empfindlichsten Electrometer kaum eine Spur davon anzeigen. Ihre Wirkung tritt aber nichts desto weniger sogleich zum Vorschein, wenn man beide Condensatorplatten aufeinander legt und sie auf irgend eine Weise in leitende Verbindung setzt.

Digitized by Google

Es wurde bereits bemerkt, dafs man durch Erhitzen einer electrisch gewordenen Harzschicht, den natürlichen Zustand leicht wieder herstellen kann.

Es ist mir nicht bekannt, dafs man bisher bei Versuchen mit dem Condensator auf diese zufälligen Ladungen der Deckelplatte Rücksicht genommen, oder daran gedacht hat, dieselben zu vermeiden; ungeachtet man sie als die wesentlichste Veranlassung zu allen den Zweifeln betrachten mufs, die gegen die aus Condensatorversuchen gezogenen Resultate immer wieder von Neuem erhoben werden.

Es schien mir defshalb nicht ohne Interesse auf die Mittel aufmerksam zu machen, sich vor dieser Fehlerquelle zu sichern.

Ueber die Stellung des Wasserstoffs in der electrischen Spannungsreihe;

von *Demselben.*

Der Wasserstoff wird, wenn ich nicht irre, jetzt von allen Chemikern zu den electropositiven Körpern gezählt; d. h. im Sinne der Contacttheorie, zu denjenigen einfachen Stoffen, die bei der Berührung mit den meisten der Uebrigen einen positiv electrischen Zustand annehmen. Der Grund zu dieser Ansicht ist jedoch mehr aus dem chemischen Verhalten des Wasserstoffs, als aus direkten Versuchen über seine electrischen Beziehungen abgeleitet.

In einer Abhandlung über den Einflufs des Contakts und der Oxydation auf die Entwicklung und Fortdauer electrischer Ströme (diese Annalen B. XXXIV. p. 129.) habe ich gezeigt, dafs die Einwirkung des destillirten Wassers auf Zink, sehr verschieden ist, je nachdem man die Flüssigkeit vor dem Zutritt der äus-

Digitized by Google

sern Luft abschliefst oder nicht. Der einfache Apparat, der dazu diente, das Verhalten des Zinks im reinen, luftfreien Wasser zu prüfen, bietet ein Mittel, die electrische Beziehung des Wasserstoffs zu der des Zinks, fast unabhängig von fremdartigen Einflüssen kennen zu lernen.

In das luftfreie Wasser tauchte ein Platinstreifen und zwei Zinkstreifen, letztere von gleicher Gröfse und aus demselben Stücke geschnitten, so dafs sie, unter gewöhnlichen Umständen zu einer Kette geschlossen, nicht die geringste Spur eines electrischen Stroms bewirkten. Bezeichnen wir sie mit *a* und *b*.

Der eine dieser Zinkstreifen, z. B. *a* wurde mit dem negativen Pole, der Platinstreifen mit dem positiven Pole einer zur Zersetzung des reinen Wassers hinlänglich kräftigen Säule verbunden, wodurch bewirkt wurde, dafs sich Wasserstoffgas an dem Zink absetzen mufste.

Als man hierauf den Streifen *a* mit dem einen Ende, den Streifen *b* mit dem andern Ende des Galvanometerdrahts verband, entstand ein Strom in der Richtung von *a* durch die Flüssigkeit zu *b*.

Setzte man das hervorstehende Ende von *a* in leitende Verbindung mit der oberen Platte eines Condensators, und ebenso *b* mit der unteren Platte (beide Condensatorplatten waren Zink), so erhielt die letztere eine positive Ladung.

Sowohl die Wirkung auf die Nadel, wie die auf den Condensator, nahmen nach und nach ab. Hatten sich indessen am Zinkstreifen *a* Wasserstoffbläschen in reichlicher Menge abgesetzt, so verhielt sich dieser Streifen gegen den andern Stundenlang wie ein positiver elektrisches Metall, oder wie Zink gegen Kupfer, bis endlich mit dem allmähligen Verschwinden des Wasserstoffs, die Wirkung schwächer wurde und aufhörte.

Bekanntlich gelangt Zink beim Eintauchen in reines Wasser an und für sich schon in einen negativ electrischen Zustand; da aber hier beide Streifen von ganz gleichartiger Beschaffen-

Digitized by

heit waren und mit derselben Flüssigkeit in Berührung standen, so kann ihre scheinbare electrische Differenz nur von dem Wasserstoff herrühren, welcher den einen Streifen gleichsam überzog.

Dieses Verhalten scheint mir ganz analog mit dem zweier Kupferstreifen, die man, nachdem der eine mit einer dünnen Schicht Zink überzogen worden, in einer Auflösung von schwefelsaurem Zink zu einer Kette schliefst. So wie hier das (so weit es in die Flüssigkeit taucht) mit Zink umgebene Kupfer gegen den andern Kupferstreifen die Rolle eines positiv electrischen Körpers spielt, so ist in den vorher erwähnten Versuchen die electropositive Beschaffenheit des einen Zinkstreifens durch die Berührung mit Wasserstoff scheinbar erhöht worden; oder was dasselbe ausdrückt: *Zink beim Contakte mit Wasserstoff wird negativ electrisch, der Wasserstoff positiv electrisch.*

Man kann auf ganz ähnliche Art nachweisen, dafs alle Metalle, die weniger leicht oxydirbar sind als Zink, wie Zinn, Eisen, Kupfer, Silber, Platin, bei der Berührung mit Wasserstoff negativ electrisch werden. Ein sorgfältiges Abschliefsen der Luft ist bei diesen Metallen nicht einmal erforderlich, um zu einem unzweifelhaften Resultate zu gelangen. Die betreffenden Versuche sind daher längst bekannt und nur unter diesem Gesichtspuncte nicht aufgefafst worden.

Wenn man eine Kette aus Zink und Platin mit reinem luftfreien Wasser bildet, so geht, wie man weifs, der Strom vom Zink durch die Flüssigkeit zum Platin.

Führt man, statt diese Kette zu schliefsen, das Zink zu einer Condensatorplatte von Zink, das Platin zu einer zugehörigen Deckelplatte von Platin, so wird letztere positiv, erstere negativ geladen. Die Stärke dieser Ladung läfst sich aus dem Ausschlage der Goldblättchen erkennen.

Nimmt man nun zu diesen Versuchen einen Zinkstreifen, woran sich zuvor Wasserstoff abgesetzt hatte, so wird im einen

Digitized by Google

Falle der Strom, im andern die Ladung des Condensators beträchtlich verstärkt.

Ich betrachte diesen Versuch als ein Analogon des folgenden: Ein Kupferdraht mit einem Platindraht, in neutrale schwefelsaure Zinklösung eingesenkt, gaben einen electrischen Strom von gewisser Stärke.

Dieses System wurde hierauf mit einer electrischen Säule in Verbindung gesetzt, so dafs sich die Zinklösung zersetzte und metallisches Zink am Kupfer abgeschieden wurde.

Beide Drähte dann von Neuem zur Kette geschlossen, entwickelten begreiflich einen weit stärkeren Strom als vorher, so lange, bis die Zinkschicht sich wieder aufgelöst hatte und die reine Kupferfläche wieder zum Vorschein kam.

Wie in diesem Versuche das Zink, ganz so verhielt sich im vorhergehenden der Wasserstoff, d. h. *Wasserstoff dem Platin gegenüber, wird stärker positiv electrisch, als Zink dem Platin gegenüber;* so wie es die electrische Spannungsreihe voraussetzt.

Hatte sich nicht an dem Zink, sondern an dem Platin der Zinkplatinkette in reinem Wasser, das Wasserstoffgas abgesetzt, so ist die Erscheinung gerade die umgekehrte der vorhergehenden; d. h. jetzt erhält die Platinplatte des Condensators die negative, die Zinkplatte die positive Ladung; der Strom in der geschlossnen Kette nimmt aber (freilich nur vorübergehend) die Richtung vom Platin durch die Flüssigkeit zum Zink. Auch dieses Resultat war nach den Gesetzen der Spannungsreihe vorherzusehen, denn der mit Wasserstoff umhüllte Platinstreifen bildet gleichsam eine Wasserstofffläche dem Zink gegenüber, im reinen Wasser, so dafs das Platin selbst, unter der Voraussetzung, dafs es sich ganz mit Wasserstoff überdecken könnte, gar nicht mehr in Betracht kommen würde.

Man kann die Resultate der beiden letzten Versuche auch so ausdrücken: Eine Kette in der Ordnung, Platin, Zink, Was-

Digitized by Google

serstoff verhält sich wie Platin in Berührung mit Wasserstoff. Eine Kette in der Ordnung, Zink, Platin, Wasserstoff, verhält sich wie Zink in Berührung mit Wasserstoff.

Zu Folge dieser Thatsachen halte ich für ausgemacht, *dafs der Wasserstoff ein Glied auf der positiven Seite der electrischen Spannungsreihe bildet,* so wie man es längst vermuthet hat, und *dafs er in dieser Reihe seinen Rang über dem Zink behauptet.*

Um das Verhalten des Wasserstoffs gegen Platin zu prüfen, habe ich noch ein anderes Verfahren angewendet, welches jedoch, um zu einem ganz sichren Resultate zu führen, ein sehr empfindliches Electroscop erfordert.

Auf dem Electrometer war eine Platinscheibe befestigt; darauf lag eine sehr dünne geschliffne Glasscheibe, deren untere Fläche, wie die obere des Platins gefirnifst war. Auf der Oberfläche des Glases wurde eine Schicht verdünnter Schwefelsäure ausgebreitet. Verband man nun diese Flüssigkeit, die zugleich als leitende Materie der oberen Condensatorplatte diente, mit der untern (Platin-) Platte durch einen Platinstreifen, so nahm die untere Platte eine positive Ladung an; zum Beweise, dafs die verdünnte Schwefelsäure gegen Platin negativ electrisch ist.

War aber der Platinstreifen zuvor in der Zersetzungszelle einer electrischen Säule verwendet worden, hatte sich Wasserstoff daran abgesetzt, uud wurde nur diese mit Wasserstoff bedeckte Stelle, unmittelbar darauf und noch feucht, mit der verdünnten Schwefelsäure der Deckelplatte in Berührung gesetzt, so nahm die untere Condensatorplatte eine negativ electrische Ladung an, gerade so, als habe man sie mittelst eines Zinkstreifens mit der verdünnten Schwefelsäure in leitende Verbindung gebracht.

Nahm man hierauf eine trockne und vorher ausgeglühte Stelle des Platinstreifens, berührte mit diesem die verdünnte Säure, so wurde die untere Platte sogleich wieder positiv geladen.

Auf diese Weise konnte mit beiden Wirkungen, je nachdem man bald die mit Wasserstoff überzogne, bald eine trockne Stelle des Streifens in die Flüssigkeit der Deckelplatte senkte, einige Zeit gewechselt werden; woraus augenscheinlich hervorgeht, dafs keine veränderte Beschaffenheit des Platinstreifens, sondern nur die dünne das Platin bedeckende Wasserstoffschicht, die Ursache des eingetretenen Unterschieds war.

Untersuchungen über das Uran;

von *E. Peligot.*

Die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung des Urans beschäftigten, haben angegeben, dafs die Darstellung des Metalls mit keinen Schwierigkeiten verknüpft sey. Bucholz erhielt es, durch Behandlung von Uranoxyd mit Kohle, in Gestalt einer grauen, mit schwachem Metallglanz begabten Masse; bei der Reduction desselben Oxyds mittelst Wasserstoff in gelinder Wärme, bleibt nach Arfvedson ein braunes Pulver, das sich bei Luftzutritt unter Erglühen wieder oxydirt; derselbe Chemiker suchte, um zu beweisen, dafs dieses Pulver wirklich metallisches Uran sey, den nämlichen Körper zu erhalten, durch Behandlung einer sauerstofffreien Verbindung des Chlorurankaliums, mit Wasserstoff: das auf diesem Wege erhaltene Metall bildet, nach der Entfernung des Chlorkaliums durch Wasser, regelmäfsige Octaeder von metallischem Ansehen, ähnlich dem Stahl oder Magneteisenstein. Berzelius erhielt endlich dieses Metall durch Erhitzen von neutralem kleesaurem Uranoxyd in verschlossenen Gefäfsen; er hält es für eins der am leichtesten darzustellenden Metalle.

Die Versuche, welche ich nun mittheilen will, führen zu

einem ganz verschiedenen Schlufs: es geht in der That aus meinen Beobachtungen hervor:

1) dafs das Uran nicht, wie man bis jetzt angenommen hat, ein unzerlegbarer Körper, ein Element ist; denn es enthält noch ein nicht unbeträchtliches Verhältnifs Sauerstoff.

2) Dafs das Radikal des Urans, das wirkliche Metall, welches ich isolirt habe, von denen des jetzigen Uranmetalls ganz abweichende Eigenschaften besitzt.

3) Dafs die binäre Verbindung, die man als Urannetall betrachtete, ein eigenthümlicher Körper ist, der aber in den meisten Verbindungen, welche er eingeht, die Rolle eines einfachen Körpers, eines gewöhnlichen Metalls spielt.

Mit einem Wort, wenn meine Versuche richtig sind, so ist das Uran ein zusammengesetztes Metall.

Die Neuheit dieser Behauptungen macht es mir zur Pflicht, sie mit allen Beweisen zu unterstützen, welche sowohl meine Beobachtungen, wie auch die früheren Untersuchungen liefern können.

Die Einwirkung des Chlors auf das Uran und seine Oxyde war der Ausgangspunct des neuen Wegs, den ich eingeschlagen habe.

Leitet man einen Strom von trocknem Chlorgas über diese, der Rothglühhitze ausgesetzten Körper, so bildet sich eine gelbe, sehr schmelzbare, in Wasser leichtlösliche Verbindung. Die wässerige Auflösung zeigt alle Reactionen der bekannten gelben Salze des Uranoxyds; die Einwirkung des Chlors ist aber niemals vollkommen; wie lange man es auch einwirken läfst, so bleibt immer eine gewisse Quantität der Substanz unangegriffen.

In der anfänglichen Ueberzeugung, dafs diese unvollkommene Einwirkung hauptsächlich einer unvollständigen Berührung zugeschrieben werden müsse, veranlafst durch die Schmelzbarkeit des sich bildenden Productes, wodurch Theilchen eingehüllt und der letzten Einwirkung des Chlors entzogen würden, versuchte

Digitized by Google

ich diese Behandlung mit Uranoxyd, das mittelst Kohle fein zertheilt war: ich erhielt aber alsdann, statt des gelben Chlorids, eine flüchtige, durch Sublimation in schönen regelmäfsigen Octaedern krystallisirbare Verbindung von dunkelgrüner Farbe und einer Art Metallglanz. Diese Chlorverbindung hat zum Wasser, welches es offenbar zersetzt, eine aufserordentliche Verwandtschaft.

Es bildet damit eine dunkelgrüne Auflösung, welche ein ganz anderes Verhalten als die Uranoxydulsalze zeigt; dieses Verhalten ist folglich in offenbarem Widerspruch mit der Bildungsweise dieses Chlorürs.

Bei der Analyse dieser Verbindung beobachtete ich eine Eigenthümlichkeit, welche über die wahre Natur des Urans Aufschlufs gab.

Behandelt man eine bestimmte Quantität davon mit Wasser und versetzt die Auflösung mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so erhält man den als Uranoxydulhydrat betrachteten braunen Niederschlag; aus diesem Oxyd läfst sich, wenn es, nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure, heftig geglüht wird, das Gewicht des Urans nach der Sauerstoffmenge berechnen, welche es unter dem Einflufs von Wasserstoff verliert.

Die Bestimmung des Chlorgehalts dieser Verbindung unterliegt keiner Schwierigkeit; sie läfst sich wie gewöhnlich als Chlorsilber bewerkstelligen.

Berechnet man die Zusammensetzung dieser Verbindung nach den von allen Chemikern angenommen Daten, so findet man dafs 100 Th. 37 Th. Chlor und 73 Th. Uranoxydul, welche ohngefähr 71 Th. metallischem Uran entsprechen, liefern; mit andern Worten, man findet, dafs 100 Th. dieses Körpers aus 108 Th. seiner Elemente beständen, wenn man diese Elemente, nach den bekannten Methoden, für sich daraus darstellt.

Hiernach mufs man also annehmen, dafs das Wasser bei seiner Einwirkung auf das grüne Uranchlorür in der Art zersetzt

wird, dafs es an sein metallisches Radikal eine gewisse Quantität Sauerstoff abgiebt, der durch reducirende Mittel, wie Wasserstoff und Kohle, nicht mehr entzogen werden kann; es folgt hieraus nothwendig, dafs dieser Sauerstoff in dem jetzigen, durch Wasserstoff oder Kohle dargestellten Uran enthalten seyn mufs.

Nachstehender Versuch beweist, inwiefern diese Hypothese begründet ist.

Es wurde Uranoxydul durch heftiges Glühen von ganz reinem salpetersaurem Salz dargestellt, das erhaltene Oxydul sogleich mit der Hälfte seines Gewichts geglühtem Kienrufs vermischt, das Gemenge zuerst einer hohen Temperatur ausgesetzt und dann lange Zeit Wasserstoff hinübergeleitet; da das Uranoxydul, durch das Glühen mit Kohle, schon allen Sauerstoff verloren hatte, der ihm durch Wasserstoff wäre entzogen worden, so bildete sich kein Wasser: es waren also die günstigsten Umstände hergestellt, um Chlor auf ein Gemenge von Kohle und metallischem Uran einwirken zu lassen: bei dieser Einwirkung nun, von trocknem und reinem Chlorgas, ausgeführt in der nämlichen Röhre, die zur Behandlung des Metalls und der Kohle mit Wasserstoff gedient hatte, stellte sich eine reichliche und vollkommene Sublimation von grünem krystallisirtem Chlorür ein, während sich die aufgesammelten Gase als ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd erwiesen; der Sauerstoff dieser letzteren rührte also offenbar von dem bis jetzt als einfachen Körper betrachteten Uran her.

Da ferner durch einen directen Versuch die Identität des pulverigen, matten Urans, das man mittelst Kohle oder Wasserstoff erhält, mit dem krystallisirten, glänzenden, welches aus der Zersetzung des Chlorurankaliums mittelst Wasserstoff hervorgeht, nicht erwiesen war, so unterwarf ich ein Gemenge von Kohle und nach dem letzteren Verfahren dargestellten Uran der Einwirkung des Chlors: die Resultate waren die nämlichen; es bildete

Digitized by Google

sich das grüne Chlorür gleichzeitig mit dem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Es geht aus diesen Versuchen klar hervor, dafs der bis jetzt als metallisches Uran betrachtete Körper Sauerstoff enthält; er ist ein der Thonerde oder Bittererde analoges Oxyd, die, wie jenes, durch die isolirte Einwirkung von Wasserstoff, Kohle und Chlor nicht zersetzbar sind, während die gleichzeitige Wirkung der beiden letzteren die Trennung des metallischen Radikals, das an das Chlor übergeht, von dem Sauerstoff bewirkt, der sich mit der Kohle verbindet.

Diese Thatsache einmal festgestellt, ist es leicht einzusehen, wenn man das Verhalten des bis jetzt als einfach betrachteten Urans ins Auge fafst, dafs seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sich weit von denen eines eigentlichen Metalls entfernen. Der metallische Glanz, den es bisweilen besitzt, kommt vielmehr einem Oxyd als einem Metall zu, denn sein Pulver ist matt, wie das aller Oxyde: obschon es zahlreiche, mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen Metalloxydsalze begabte Salze bildet, so scheidet es doch kein Metall aus seinen Auflösungen ab; seine specifische Wärme steht nicht in Einklang mit seinem Atomgewicht; sein Atomgewicht, das höchste aller bekannten Körper, ist keineswegs durch die Gesammtheit seiner Eigenschaften gerechtfertigt; es bildet keine Legirungen; Chlor greift es nur unvollkommen an; der Schwefel wirkt nicht direct darauf ein, während sich, nach H. Rose, durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Uranoxyd Schwefeluran bildet. Die Entstehung des Schwefelurans auf diesem Wege würde, wenn es dessen bedürfte, noch einen Beweis mehr für die Existenz des Urans als Sauerstoffverbindung abgeben.

Diese Anomalien, welche das Uran darbietet, sind der Aufmerksamkeit keines Chemikers entgangen; sie sind es, welche mich veranlafsten, diesen Körper zu untersuchen; sie haben Berzelius kürzlich bewogen, Kalium über Uran abdestilliren zu

lassen; ich gestehe, ich habe in dem Bewufstseyn, dafs die Wissenschaft nicht lange auf genauere Kenntnisse zu warten hat, mit einiger Genugthuung wahrgenommen, dafs dieser Versuch nur ein negatives Resultat gab.

Das Uran unterscheidet sich aber, wenn man es als ein Oxyd betrachtet, von allen anderen bekannten Oxyden durch die äufserst merkwürdige Eigenschaft, sich mit mehreren Metalloiden, wie ein einfacher Körper zu verbinden; es bildet ferner, indem es sich mit Sauerstoff verbindet, ein basisches Oxyd, welches Salze bildet, die wie ich später zeigen werde, den Salzen mit Oxyden von 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Metall entsprechen: das metallische Radikal des jetzigen Urans spielt also, in seiner Verbindung mit der Proportion Sauerstoff, welche es unter dem Einflufs von Kohle oder Wasserstoff nicht abgiebt, die Rolle eines einfachen Körpers; ich schlage auch vor, für dieses zusammengesetzte Radikal den Namen *Uran* beizubehalten und in Zukunft mit *Uranium* den wahren einfachen Körper, oder wenigstens den unzerlegten Körper, der mit Chlor die grüne Verbindung und mit Sauerstoff das *Uran* bildet, zu bezeichnen. In dem Lauf dieser Abhandlung werde ich beide Namen mit den eben erwähnten Beziehungen anwenden.

Nachdem die Existenz des Urans als zusammengesetzter Körper erwiesen war, suchte ich sein metallisches Rädikal zu isoliren und wenn auch die Versuche, das Uran durch andere Metalle zu zersetzen, fruchtlos waren, so war es mir doch möglich, das Uranium durch Zersetzung des grünen Chlorürs mittelst Kalium darzustellen; bekanntlich lassen sich mit Hülfe dieses letzteren Metalls aus Chlorverbindungen Metalle abscheiden, die man auf anderen Wegen vergebens zu isoliren versucht.

In einem kleinen Platintiegel wurden nun ohngefähr 2 Th. Chloruranium und 1 Th. Kalium erhitzt. Die Verwandtschaft des Chloruranium zum Wasser und die des Kaliums zum Sauerstoff machen eine rasche Ausführung des Versuchs nothwendig. Da

Digitized by Google

die Einwirkung sehr heftig wird, so wurde der Tiegel mit dem Deckel durch Dräthe verbunden.

Die Reaction geht bei einer ziemlich schwachen Hitze einer Spirituslampe vor sich; sie wird so intensiv, dafs der ganze Tiegel ins Glühen kommt und dafs ein Theil der Producte durch die entstehende hohe Temperatur verflüchtigt werden kann. Es ist defshalb gut, um sich vor dem brennenden Kalium zu schüzzen, wenn man den kleinen Platintiegel in einen gröfseren hineinstellt; man mufs ferner die Spirituslampe in dem Momente wegnehmen, wo die Reaction beginnt, hernach aber stark erhitzen, um sowohl das überschüssige Kalium zu verflüchtigen, als auch das gebildete Uranium cohärenter zu machen.

Bei der Behandlung des Products mit kaltem Wasser löst sich das Chlorkalium auf und das Uranium bleibt zurück. Man erhält es auf diesem Wege theils als schwarzes Pulver, theils im zusammenhängenden Zustande; durch sorgfältiges Ablösen der an den Tiegelwänden hängenden Portionen erhält man Platten oder Fäden, die einen metallischen, dem des Silbers ähnlichen Glanz besitzen; sie lassen sich feilen und scheinen hämmerbar zu seyn; offenbar haben diese Metalltheile während der Reaction eine theilweise Schmelzung erlitten.

Das Uranium ist sehr verbrennlich; wenn es trocken ist, so verbrennt es an der Luft mit lebhaftem Glanz; erwärmt man ein Papier, das einige Parzellchen davon enthält, so verbrennen sie mit weifsem, sehr glänzendem Lichte, bevor noch das Papier selbst Feuer fängt. Bewegt man ein trockenes Filter, auf dem man Uranium gesammelt hat, stark in der Nähe einer brennenden Kerze, so erscheinen die sich ablösenden Theilchen in der die Flamme umgebenden heifsen Atmosphäre als glänzende Funken.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Metall das Wasser nicht, wenigstens scheint es sich ziemlich lange an der Luft zu erhalten, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Giefst man indessen Wasser auf das Produkt der Reaction des Kaliums auf

Chloruranium, so bemerkt man eine ziemlich reichliche Wasserstoffentwickelung, die man, wie ich glaube, der Zersetzung des Wassers durch eine Legirung von Kalium und Uranium zuschreiben mufs.

Das Uranium löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgasentwickelung auf; die Auflösungen sind grün und verhalten sich wie die Uranoxydulsalze.

Mit Chlor verbindet es sich unter bedeutender Wärme und Lichtentwickelung zu grünem Chlorür.

Es verbindet sich auch mit Schwefel auf directem Wege, bei der Siedhitze des letztern, unter Lichtentwickelung.

Man ersieht aus dieser summarischen Auseinandersetzung, dafs das Uranium ganz andere Eigenschaften besitzt, als das Uran.

Das Uran ist nicht schmelzbar; die krystallinischen Blättchen sind grauschwarz und sehr spröde; bei seiner höheren Oxydation ist kaum eine Lichtentwickelung wahrnehmbar; durch verdünnte Säuren wird es nicht angegriffen; es verbindet sich schwierig mit Chlor zu einer gelben Verbindung und der Schwefel übt endlich bei allen Temperaturen keine Einwirkung darauf aus.

Das Atomgewicht des Uraniums ist leicht aus der Analyse des grünen Chlorürs abzuleiten; es stimmt nahe mit dem überein, welches ich aus den Uranoxydsalzen erhalten habe.

Nimmt man an, dafs dieses Chlorür aus 1 Aeq. Chlor und 1 At. Uranium bestehe, so hat man, nach der Chlorbestimmung:

		in 100 Th.:
Cl_2	442,6	— 37,1
U	750,0	— 62,9
	1192,6	— 100,0.

Das Atomgewicht des Uraniums wäre also 750:

Das grüne Uraniumchlorür entspricht dem das Uran constituirenden Oxyd; mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und in Uran: $Cl_2 U + H_2 O = Cl_2 H_2 + U O$.

100 Th. grünes Chlorür müssen 71,4 Uran und 37,0 Chlor

Digitized by Google

erzeugen zusammen also 108 Th. aus dem Chlorür und 111,5 Theile, wenn das erhaltene Uran durch Salpetersäure oxydirt und nach heftigem Glühen als Uranoxydul bestimmt wird.

Die Analysen, welche ich mit dem grünen Chlorür ausgeführt habe, lieferten constante und ziemlich annähernde Resultate.

2 At. Uranium, verbunden mit 2 At. Sauerstoff, repräsentiren 1 Aeq. Uran.

Dieses Aequivalent, so wie ich es nach den Analysen des essigsauren und salpetersauren Urans angenommen habe, auf welche ich später zurückkommen werde, läfst sich annähernd durch die Zahl 1700 ausdrücken:

$$\begin{aligned} U_2 \ldots\ldots\ 750 \times 2 &= 1500 \\ O_2 \ldots\ldots\ 100 \times 2 &= \underline{\ 200} \\ &\quad\ 1700. \end{aligned}$$

100 Th. Uranium verbinden sich folglich mit 13,3 Th. Sauerstoff zu Uran.

Das Uran vereinigt sich seinerseits mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen: man nimmt an, dafs es 2 Oxyde bilde, ich glaube aber zeigen zu können, dafs das Uranium mit Sauerstoff wenigstens 5 Verbindungen bildet.

Die Existenz eines Uraniumoxychlorürs, die der Doppelverbindungen, welche es mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet, die Zusammensetzung der einfachen und Doppelsalze, in welchen das Uranoxyd die Basen ersetzt, welche auf 1 Aeq. Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthalten, nöthigen uns, das Uranoxyd in allen diesen Salzverbindungen als den Platz eines einfachen Körpers einnehmend zu betrachten. Um die Nothwendigkeit dieser Betrachtungsweise ersichtlich zu machen, reicht es vielleicht hin, hier die Formeln mehrer Uransalze, welche ich analysirt habe, neben einander zu stellen:

Essigsaures Uran . . $C_4\ H_6\ O_3 . (U_2\ O_2) O, 2\ H_2 O.$

Salpetersaures Uran . . $N_2\ O_5, (U_2\ O_2) O, 6\ H_2 O.$

Schwefelsaures Kaliuran $SO_3\ KO, SO_3\ (U_2\ O_2) O, 2\ H_2 O.$

Digitized by

Uranit von Autun . . $P_2 O_5$, 2 $(U_2 O_2) O$, Ca O, 8 $H_2 O$.
Uranchlorürkalium . . $Cl_2 K$, $Cl_2 (U_2 O_2)$, 2 $H_2 O$.
Uranchlorürammonium . $Cl_2 N_2 H_8$, $Cl_2 (U_2 O_2)$, 2 $H_2 O$.

Man sieht, dafs, wenn man in den Uransalzen ein gewöhnliches Metallsesquioxyd annehmen wollte, die ihrem Verhalten nach neutralen Salze, wie das essigsaure, salpetersaure zu basischen würden; das neutrale schwefelsaure Kali wäre in dem Doppelsalz mit einem basisch schwefelsauren Uran verbunden; der Uranit von Autun, dessen Zusammensetzung, wenn man das Uran als zusammengesetztes Radikal annimmt, so einfach wird, weil sie der des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons entspricht, hätte nach der anderen Hypothese die anomalste Constitution; die Doppelchlorüre enthielten ein Oxychlorür, verbunden mit gewöhnlichen Chlormetallen.

Ich glaube nun, dafs das bis jetzt als einfacher Körper betrachtete Uran, in die Klasse der zusammengesetzten Radikale, neben Cyan, Ammonium, Stickoxyd u. s. w. eingereiht werden mufs; es ist das erste Beispiel eines die Rolle des Radikals spielenden Metalloxyds; spätere Beobachtungen werden ohne Zweifel noch andere Oxyde kennen lehren, die ihm an die Seite gestellt werden können.

(Journ. de pharm. T. XXVII. p. 525.)

Ueber die Lithofellinsäure;

von *F. Wöhler.*

Die eigenthümliche Substanz, welche kürzlich Hr. Göbel als Bestandtheil einer thierischen Concretion gefunden und unter dem sehr passenden Namen Lithofellinsäure beschrieben hat*),

*) Annal. Bd. XXXIX. p. 237.

Digitized by Google

habe ich ebenfalls zu untersuchen Gelegenheit gehabt. Ich fand sie bei Untersuchung einer ansehnlich grofsen Concretion in einer Sammlung von pathologischen Producten, und war schon mit der Bestimmung ihrer Zusammensetzung beschäftigt, als ich von Hrn. Göbel's Arbeit Kenntnifs bekam. Da dieser Körper bis jetzt noch so selten ist und durch die Beziehung, in der er vielleicht zur Natur der Galle steht, von Interesse werden kann, so mag es nicht überflüssig seyn, wenn ich auch meine Beobachtungen darüber mittheile.

Die von mir untersuchte Concretion war leider ohne alle Bezeichnung ihres Ursprungs. Indessen kann man aus ihrer Farbe und aus dem ihr beigemengten, dem Gallenfarbstoff ähnlichen Körper mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs sie ein Gallenstein ist, und zwar jedenfalls von einem gröfseren, vielleicht ausländischen Thier. Es ist möglich, dafs sie als ein sogenannter Bezoar betrachtet und aufbewahrt worden ist. Für einen menschlichen Gallenstein ist sie viel zu grofs. Sie wog 40 Grammen (= 643 Gran), hatte eine eiförmige Gestalt, eine hell bräunlichgrüne Farbe und Wachsglanz. Sie bestand aus einer grofsen Anzahl dünner, leicht von einander ablösbarer Schichten von abwechselnd dunklerer und hellerer Farbe, ohne alles krystallinische Gefüge. Sie enthielt eine Art von länglichem Kern, eine dichte braune Substanz, die in der Hauptsache sich wie die übrige Masse des Steins verhielt, indessen nur halb schmolz und nach dem Verbrennen eine gelbliche Asche hinterliefs, die alkalisch reagirte und phosphorsauren und kohlensauren Kalk mit Spuren von Eisenoxyd enthielt. Die eigentliche Masse des Steins schmilzt sehr leicht wie Wachs, stöfst dabei weifse, schwach aromatisch, nicht brenzlich riechende Dämpfe aus, und verbrennt mit rufsender Flamme fast ohne Rückstand. In heifsem Alkohol war sie, bis auf einen kleinen braunen Rückstand, vollständig löslich. Die Lösung hatte eine grünliche Farbe und setzte das Aufgelöste beim Erkalten, jedoch nur sehr lang-

Digitized by

sam, in kleinen glänzenden, allmählig zu Rinden sich vereinigenden Krystallen ab. Durch wiederholte Auflösung in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wurde die Lithofellinsäure vollkommen farblos erhalten. Sie bildete, mit Ausnahme der geringen Menge färbender Materie, die ganze Masse des Steins.

Die Krystalle der Lithofellinsäure sind stets sehr klein. Unter dem Miscroscop erschienen sie mir als klare, kurze, sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Sie sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser unlöslich, in bedeutender Menge löslich in heifsem Alkohol, jedoch nur sehr langsam und ebenso langsam wieder herauskrystallisirend. Die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nur wenig löslich. Ihren Schmelzpunkt fand ich, übereinstimmend mit Göbel, bei 205° C. Hat man sie nicht darüber erhitzt, so erstarrt sie wieder krystallinisch, undurchsichtig. War die Temperatur aber nur um wenige Grade darüber gestiegen, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, spröden, durchaus unkrystallinischen Masse, die durch Reiben stark electrisch wird. Wird auf diese Alkohol gegossen, so verbreiten sich plötzlich darin mit einer gewissen Regelmäfsigkeit eine grofse Menge feiner Sprünge, und läfst man eine, selbst ganz dünne Schicht Alkohol darauf liegen, so fängt die Masse bald an, sich in ein Aggregat von regelmäfsigen Krystallen zu verwandeln. Der merkwürdigste Umstand aber, den diese glasige, amorphe Lithofellinsäure zeigt, ist, dafs nun ihr Schmelzpunkt um 100° niedriger ist, als der der krystallisirten; sie schmilzt schon zwischen 105° und 110° zu einer zähen, fadenziehenden Masse. (Siehe ferner die folgende Notiz.) In Alkohol aufgelöst, kann sie wieder krystallisirt erhalten werden. Erhält man sie längere Zeit bei einer gewissen, nicht näher bestimmten Temperatur über ihrem Schmelzpunkt flüssig, so erstarrt sie bei dieser Temperatur bisweilen wieder krystallinisch. — An der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich in

weifsen Dämpfen von schwachem aromatischem Geruch. Sie verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist die Lithofellinsäure leichtlöslich; beim Verdunsten bleibt sie ammoniakfrei zurück. Die Lösung fällt leicht die Kalk- und Baryt-Salze. In kaustischem Kali ist sie leicht und in grofser Menge löslich. Gesättigt ist die Lösung nur schwach alkalisch und hinterläfst beim Verdunsten eine klare, gummiähnliche Masse, die in Wasser leicht, in Kali unlöslich ist. Die Lösung wird durch Salmiak milchig.

Säuren bilden in dieser Lösung einen dicken, wie geronnenen Niederschlag, der aber bald zusammensinkt, pulverig wird und nach dem Trocknen weifs und erdig aussieht. Unter dem Microscop bemerkt man, dafs er durchaus nicht krystallinisch ist, sondern aus sehr kleinen, durchsichtigen Kügelchen besteht. Er ist offenbar die amorphe Varietät der Lithofellinsäure, auch schmilzt er schon bei 105°. In der Concretion ist sie in derselben Form enthalten.

Die Lösung des gesättigten Kalisalzes gibt mit neutralen Silber- und Bleisalzen weifse Niederschläge, die beim Erhitzen der Flüssigkeit weich, pflasterartig werden. Das Bleisalz schien ein anderthalb basisches zu seyn. Es gab 32 pCt. Oxyd; nach der Rechnung müfste es 32,8 geben. Ein Bleisalz dagegen, welches durch Fällung von neutralem essigsaurem Blei mit der gesättigten Lösung der Säure in Ammoniak erhalten war, schien hauptsächlig aus dem zweifach-basischen zu bestehen. Es gab 41,45 pCt. Bleioxyd; nach der Rechnung müfste es 39,5 geben.

Das Silbersalz löste sich beim Auswaschen fortwährend auf. Die Lösung setzte beim Abdampfen eine faltige Haut, wie Rahm auf Milch ab, und trocknete ohne zu krystallisiren ein. Das krystallinische Silbersalz, dessen Ettling und Will erwähnen, habe ich auf diese Weise nicht erhalten. Es ist möglich, dafs die beiden ungleichen Zustände der Säure sich unter Umständen in den Sal-

Digitized by

zen erhalten, und dadurch Salze von zweierlei Eigenschaften hervorgehen. Was sich vom amorphen Silbersalz nicht aufgelöst hatte, nur 0,080 Grm. an Gewicht, gab 0,019 Silber, also 25,0 pCt. Silberoxyd. Ettling und Will erhielten 25,63 und 25,33, Zahlen, die jedenfalls richtiger seyn müssen, da sie durch die Analyse gröfserer Mengen erhalten wurden.

Die Lithofellinsäure ist in concentrirter Schwefelsäure löslich; durch Wasser wird die Lösung milchig getrübt. Sie ist ferner in grofser Menge in concentr. Essigsäure löslich; beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie krystallisirt zurück.

Ich habe von der Lithofellinsäure zwei Analysen gemacht.

0,3905 Grm. krystallisirte, bei 150° getrocknete Säure gaben 1,006 Kohlensäure und 0,374 Wasser.

0,3515 krystallisirte Säure gaben 0,909 Kohlensäure.

Diefs giebt für ihre Zusammensetzung *):

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
40 At. Kohlenstoff . . .	70,83 —	70,83 —	71,09
72 „ Wasserstoff . . .	10,48 —	10,60	
8 „ Sauerstoff . . .	18,69 —	18,57	
Atomgewicht = 4283,4.	100,00 —	100,00.	

Das heifst, die krystallisirte Säure ist = $C_{40} H_{70} O_7 + Aq.$ und das Atomgewicht der wasserfreien = 4171. Nach der einen Analyse, welche Ettling und Will von dem Silbersalz gemacht haben, ist das Atomgewicht = 4212, nach der zweiten = 4276. Für die krystallisirte Säure berechnen sie aus ihren Analysen die Formel $C_{42} H_{74} O_7 + Aq.$, was für die wasserfreie Säure 4347,6 Atomgewicht voraussetzt. Ich halte indessen die von mir angenommene Formel für wahrscheinlicher, weil sie in der Anzahl der Kohlenstoffatome mit der der krystallisir-

*) Kohlenstoffatom = 75,854.

Digitized by

ten Harze übereinkommt, und die Lithofellinsäure in der That, nach allen ihren Eigenschaften, nichts Anderes als ein Harz ist.

Ueber Amorphismus;

von *Demselben.*

Man kennt jetzt eine ziemlich grofse Anzahl Körper der verschiedensten Natur, die unter gewissen Umständen krystallisirt, unter anderen amorph sind. Bei dem Uebergang aus dem einen in den anderen Zustand ändern sie, wie es scheint, alle ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Farbe, ihre Dichtigkeit, ihre Wärmecapacität, ihre Löslichkeit, ohne wesentliche Aenderung ihres chemischen Verhaltens. Man kann sogar vermuthen, dafs sich die zweierlei Zustände selbst in chemischen Verbindungen erhalten, worauf unter Anderen die von Berzelius beobachteten krystallinischen und amorphen brenztraubensauren Salze zu deuten scheinen. Die ungleichen Schmelzpunkte, die ich bei der Lithofellinsäure im krystallisirten und im amorphen Zustand gefunden habe, veranlafsten mich, in dieser Hinsicht noch einige andere Körper zu untersuchen. Ich glaube daraus als allgemeinen Satz folgern zu können, dafs jeder dimorphe *) Körper auch zweierlei Schmelzpunkte hat. Ich habe diefs wenigstens bei den folgenden Substanzen bestätigt gefunden. Zucker Amgydalin, Pinus-Betaharz (Sylvinsäure) und Lithofellinsäure, alle wohl krystallisirende Körper, erstarren nach dem Schmelzen zu durchsichtigen, glasigen Massen, ohne dadurch ihre Krystallisationsfähigkeit verloren zu haben. In diesem amorphen Zustande haben diese Körper ungleich niedrigere Schmelzpunkte, als im krystallisirten.

*) Im allgemeineren Sinne genommen.

	Krystallisirt. Schmilzt bei		Amorph. Schmilzt zwischen
Zucker	160° C.	—	90 und 100°
Amygdalin . . .	200° C.	—	125 „ 130°
Sylvinsäure . . .	140° C.	—	90 „ 100°
Lithofellinsäure . .	205° C.	—	105 „ 110°.

Es ist schwer, mit Schärfe den Schmelzpunkt der amorphen Körper zu bestimmen, da dem wirklich liquiden Zustand stets eine Erweichung vorangeht, die ihnen gerade eigenthümlich ist. Bei den obigen Temperaturgraden waren die Substanzen so erweicht, dafs sie sich in Fäden ausziehen liefsen. Eine ähnliche Verschiedenheit im Schmelzpunkt wird ohne Zweifel bei dem Glase im gewöhnlichen und im krystallinischen Zustande (dem sogen. Réaumur'schen Porzellan) stattfinden, und offenbar gehört auch der durch plötzliche Abkühlung erhaltene durchsichtige, braune, weiche Schwefel hierher. Schon bei einer Temperatur zwischen 90 und 100°, nimmt seine Erweichung so zu, dafs mehrere zusammenliegende Kugeln in eine Masse zusammengehen, während der krystallisirte Schwefel bekanntlich, ohne vorher zu erweichen, erst bei 111° schmilzt. Es ist zu vermuthen, dafs auch die beiden dimorphen Arten des krystallisirten Schwefels ungleiche Schmelzpunkte haben. Der Schmelzpunkt der durchsichtigen, glasigen arsenigen Säure ist wahrscheinlich niedriger, als der Verflüchtigungspunkt der krystallisirten, und die Schmelzbarkeit der ersteren beruht wahrscheinlich darauf, dafs sie bei einer gewissen Temperatur vorher amorph wird. In der That läfst sich durchsichtige glasige arsenige Säure ganz ordentlich schmelzen, ehe sie sich bedeutend zu verflüchtigen anfängt, während die krystallisirte sich verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen.

Digitized by

Vorläufige Notiz über einige farbstoffgebende Substanzen der Flechten;

von *Eduard Schunck.*

Von allen Farbstoffen haben diejenigen, welche aus gewissen Arten von Flechten künstlich bereitet werden, wegen ihrer höchst eigenthümlichen Entstehungsweise die Aufmerksamkeit der Chemiker am meisten in Anspruch genommen. Die schönen Arbeiten von Heeren und Robiquet haben uns mit einer Reihe von farblosen stickstofffreien Substanzen bekannt gemacht, die durch die Einwirkung von Sauerstoff und Ammoniak in wirkliche Farbstoffe überzugehen vermögen. In neuerer Zeit hat die Untersuchung von Kane*) über die Farbstoffe der Orseille und des Lakmus unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet bedeutend erweitert. Indessen blieb noch manche Frage zu lösen übrig. Die Entstehungsweise des Orceins aus dem Orcin war durch die Untersuchungen von Robiquet und Dumas bekannt. Es fragte sich, ob die Beziehung zwischen den in der Roccella tinctoria enthaltenen Substanzen, dem Erythrin und Pseuderythrin und den aus ihnen entstehenden Farbstoffen eine ebenso einfache wäre, als zwischen dem Orcin und dem Orcein, ob jene Substanzen durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff direkt in die Farbstoffe übergingen, die wir in der Orseille finden oder ob noch Zwischenglieder vorhanden wären, deren Bildung der Entstehung der Farbstoffe vorausginge. In dieser Beziehung schien es von Interesse, die Untersuchung des Erythrins und seines Verhaltens zu andern Körpern wieder aufzunehmen. — Ich theile im Folgenden die Hauptresultate der Untersuchung mit, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebig über diesen Gegenstand angestellt habe.

Die Flechten, deren ich mich bediente und deren Untersuchung ich zuerst unternahm, mit der Voraussetzung, dafs sie

*) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 25.

Digitized by

Erythrin enthielten, waren lauter krustenförmige und bestanden aus Arten, die zu den Geschlechtern Lecanora, Variolaria und den verwandten gehören. Sie waren im Vogelsberg gesammelt, wo sie in dünnen Lagen auf Basaltfelsen wachsen und auch manchmal zu technischem Behuf gesammelt werden. Die Flechten wurden fein gepulvert in einem Deplacirungsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt und hinterliefs einen bedeutenden grüngelb gefärbten Rückstand. Dieser wurde auf einen grofsen Trichter gebracht und fortwährend mit Aether ausgewaschen, bis er ziemlich farblos geworden war. Die Masse wurde sodann mit Wasser ausgekocht, um jede Spur vom sogenannten Pseuderythrin zu entfernen, und endlich in warmem Alkohol aufgelöst und krystallisiren gelassen. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen weifse Substanz, die aus ganz kleinen zu Sternen zusammengruppirten Krystallnadeln besteht. In Ammoniak aufgelöst und der Luft ausgesetzt, giebt sie eine tief purpurrothe Flüssigkeit, aus der Säuren einen dunkelrothen Farbstoff fällen. Sie gehört also zu der Reihe der farbstoffgebenden Substanzen. Insofern sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich ist, hat sie Aehnlichkeit mit dem Erythrin von Heeren, hinsichtlich ihrer andern Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung weicht sie aber ganz und gar davon ab. Ich nenne sie *Lecanorin*. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_8$ *). Das Merkwürdigste bei diesem Körper ist sein Verhalten zu Alkalien bei Abschlufs

---

*) Die Analysen des Lecanorins gaben nämlich:

I.	0,2795	Substanz	gaben	0,6105	Kohlensäure	und	0,1155	Wasser.
II.	0,2735	„	„	0,5985	„	„	0,1190	„
III.	0,2790	„	„	0,6080	„	„	0,1140	„
IV.	0,2825	„	„	0,6180	„	„	0,1165	„
V.	0,4220	„	„	0,9240	„	„	0,1715	„
VI.	0,4190	„	„	0,9175	„	„	0,1710	„
VII.	0,4450	„	„	0,9780	„	„	0,1785	„
VIII.	0,3130	„	„	0,6900	„	„	0,1285	„

Digitized by Google

der Luft. In kaustischem Kali oder Ammoniak, so wie in den kohlensauren Alkalien löst er sich in der Kälte und bei Abschlufs der Luft ohne Zersetzung oder Färbung auf; bei Zusatz von Säuren fällt er unverändert wieder heraus. Läfst man die Lösungen aber längere Zeit stehen oder erhitzt man sie bis zum Kochen, so wird die Substanz vollständig zersetzt. Säuren fällen nun nichts mehr aus den Lösungen, sie verursachen aber ein Brausen von entweichender Kohlensäure, selbst wenn die Substanz in kaustischem Alkali aufgelöst und die Lösung vor Berührung mit der Luft geschützt worden war. Die Zersetzung die hierbei vorgeht, läfst sich am besten mit kaustischem Baryt beobachten. Behandelt man Lecanorin mit Barytwasser, so löst es sich in der Kälte zu einer vollkommen klaren farblosen Flüssigkeit auf. Erhitzt man diese bis zum Kochen, so trübt sie sich und bei fortgesetztem Kochen erhält man einen voluminösen Niederschlag von reinem kohlensaurem Baryt. Filtrirt man letzteren ab, fällt den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch Kohlensäure und dampft dieselbe ein, so erhält man bei einiger Concentration grofse regelmäfsige prismatische Krystalle, deren Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen mit denen des Orcins übereinstimmen. Sie schmecken intensiv süfs, lassen sich ohne Rückstand sublimiren, geben mit Ammoniak der Luft ausgesetzt eine purpurrothe Flüssigkeit und mit Salpetersäure eine blutrothe Färbung, und fällen basisch essigsaures Bleioxyd. Die Analysen, die ich von dieser Substanz gemacht habe, führen zu der Formel C_{16} H_{22} O_7 für die krystallisirte Substanz. Diese Formel bedarf aber noch der Bestätigung, da die von Dumas

---

In 100:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff .	60,39	60,50	60,25	60,24	60,54	60,54	60,76	60,95.
Wasserstoff .	4,58	4,82	4,51	4,55	4,51	4,53	4,45	4,55.
Sauerstoff .	35,03	34,68	35,24	35,21	34,95	34,93	34,79	34,50.

Die Formel C_{16} H_{16} O_8 verlangt in 100 Th. 60,43 Kohlenstoff, 4,33 Wasserstoff und 35,24 Sauerstoff.

Digitized by Google

angeführten Analysen der Orcinbleioxyds nicht damit in Einklang zu bringen sind. Die Zersetzung die das Lecanorin hierbei erleidet, ist also folgende:

1 Atom Lecanorin . . = C_{18} H_{16} O_8 gibt
2 Atome Kohlensäure . = C_2 O_4 und
1 Atom wasserfreies Orcin = C_{16} H_{16} O_4, welches

noch drei Atome Wasser an sich zieht und zu C_{16} H_{22} O_7 wird.

Dieselbe Zersetzung wie mit Baryt erleidet das Lecanorin mit Kali, Ammoniak und selbst mit den kohlensauren Alkalien. Löst man Lecanorin in wässrigem Ammoniak auf, bringt die Lösung in eine Flasche, die man luftdicht verschliefst und läfst einige Zeit stehen, kocht dann die Flüssigkeit bis das Ammoniak und kohlensaure Ammoniak entfernt sind, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit reines Orcin. Selbst durch lang anhaltendes Kochen des Lecanorins mit Wasser ist man im Stande, dasselbe in Orcin zu verwandeln. Auch durch trockne Destillation des Lecanorins erhält man als Destillat ein Produkt in Form einer dicken Flüssigkeit, die bald zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt und leicht für Orcin erkannt wird.

Das Orcin erscheint also als vermittelndes Glied zwischen dem Lecanorin und den aus demselben entstehenden Farbstoffen. Es ist offenbar, dafs es in derselben Beziehung zum Lecanorin steht, wie das Erythrinbitter von Heeren zum Erythrin.

Aufser dem Lecanorin ist in den von mir untersuchten Flechten noch eine andere farbstoffgebende Substanz, obgleich in sehr geringer Menge, enthalten. Diese Substanz scheint mit dem von Heeren beschriebenen Pseuderythrin identisch zu seyn. Sie ist in sehr geringer Menge in dem ätherischen Auszug enthalten, wenn man die Flechten mit Aether auszieht. Am leichtesten erhält man sie auf folgende Weise. Die fein gepulverten Flechten werden mit kochendem Alkohol ausgezogen; der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand fortwährend mit kochendem Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst.

Das Wasser setzt beim Erkalten grofse glänzende Krystallblätter oder Krystallnadeln ab. Diese Substanz stimmt hinsichtlich ihrer Eigenschaften, so wie ihrer Zusammensetzung ganz mit dem Pseuderythrin überein. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser sehr schwer löslich. Der einfachste Ausdruck der Analyse ist die Formel $C_{10} H_{12} O_4$ oder $C_{20} H_{24} O_8$ *). Vom Lecanorin unterscheidet sie sich am bestimmtesten dadurch, dafs sie in Ammoniak aufgelöst, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, sich äufserst langsam in einen rothen Farbstoff verwandelt. Indessen ist die Zersetzung, die sie mit Alkalien erleidet, ganz von derselben Art. Mit kaustischem Baryt gekocht entsteht, obgleich viel langsamer, als beim Lecanorin, kohlensaurer Baryt. Die Flüssigkeit besitzt, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird, einen intensiv süfsen Geschmack. Ob sie Orcin enthält und vielleicht noch aufserdem andere Produkte, oder nicht, liefs sich wegen der geringen mir zu Gebot stehenden Menge Substanz nicht entscheiden.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weifs und rein wird. Durch eine neue Krystallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig gruppirten Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind; sie röthet Lakmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich

*) Es gaben nämlich 0,518 Substanz, 1,1555 Kohlensäure und 0,2905 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff	61,68
Wasserstoff	6,23
Sauerstoff	32,09
	100,00.

Digitized by Google

und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68 — 62,15 Kohlenstoff, 5,50 — 5,89 Wasserstoff und 32,82 — 31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorher beschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum grofsen Theil enthalten seyn müfste; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur, auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einflufs ausüben, in der Art, dafs man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsproducten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient.

Die nähere Untersuchung dieser Substanzen, der aus ihnen entstehenden Farbstoffe, so wie auch besonders des Orcins, dessen Verhalten zu andern Körpern in mehr als einer Hinsicht der Aufklärung bedarf, behalte ich mir vor.

Chemische Untersuchung der Rodenberger Salzsoolen;

von *Otto Pfankuch**).

Bei der kurhessischen Saline bei Rodenberg im Schaumburg'schen war bis vor einigen Jahren eine 1 bis höchstens 1½ procentige Soole verarbeitet worden. In älterer Zeit hatte man in einem der Soolschächte bessere Soole gehabt, man beging aber damals den Fehler, die sämmtlichen Schächte in der Tiefe

*) Diese Untersuchung, die im Auftrage der Oberbergdirection zu Cassel von dem Verfasser, meinem ehemaligen ausgezeichneten Schüler, vorgenommen wurde, möchte wohl durch den darin abgehandelten besonderen Fall auch für andere Salinen von Interesse seyn, daher wir sie im Auszuge hier mittheilen. W.

Digitized by Google

mit einander in Verbindung zu setzen, um die gesammte Soolenförderung aus einem derselben bewerkstelligen zu können; dadurch verlor die Soole an Gehalt. Vor einigen Jahren wurden nun, in einem der beiden noch im Stande befindlichen Soolschächte, zwei Bohrlöcher von circa 500 Fufs Tiefe niedergebracht und damit auch die Absicht, nämlich eine reichere Soole, erreicht, welche seitdem zur Kochsalzfabrikation benutzt wird. Sie hat aber die sehr unangenehme Eigenschaft, schlecht zu soggen, d. h. sie erfordert zur Darstellung grobkörnigen Salzes, nachdem sie durch die Gradirung und ferner in der Pfanne bis zum Krystallisationspunkte des Kochsalzes concentrirt worden, ungewöhnlich lange Zeit, indem die Temperatur beim Abdampfen der gaaren Sorte sehr niedrig gehalten werden mufs; denn versucht man es, die Temperatur ein wenig zu erhöhen, so bedeckt sich der Soolspiegel alsbald mit einer ununterbrochenen, feinen Salzhaut, die nun die Abdampfung gänzlich hemmt und die immer wieder kommt, wenn man sie gewaltsam zum Niederfallen gebracht hat, so, dafs man genöthigt ist, die Temperatur wieder zu erniedrigen, wenn man grobkörniges Salz erhalten will, wie die Abnehmer der Saline es nun einmal verlangen.

Man machte bald die Erfahrung, dafs ein günstigeres Verhalten der Bohrlochsoole beim Soggen erzielt werden könne, dadurch, dafs man derselben von der armen Schachtsoole beimengte und dafs die aus dem Gemenge erhaltene Siedesoole in dem Maafse besser soggte, als man das Quantum der zuzusetzenden Schachtsoole vergröfsere. Indem man alsdann auch den Versuch machte, Bohrlochsoole mit viel *Wasser* zu verdünnen und aus der *so* verdünnten Soole durch die Gradirung Siedesoole darstellte, zeigte sich aus dem schlechten Verhalten der letzteren beim Soggen, dafs jenes bessere Verhalten der mit Schachtsoole versetzten Bohrlochsoole *nicht* darin seinen Grund habe, dafs auf dem, durch die Verdünnung nöthig gewordenen, längeren Wege über die Gradirung, etwa Zersetzun-

Digitized by Google

gen der Bohrlochsoole und Ausscheidungen aus derselben vollständiger zu geschehen Gelegenheit hätten, welche nothwendig seyn möchten, wenn eine besser soggende Siedesoole erhalten werden solle. Man mufste vielmehr nun annehmen, dafs die Schachtsoole in ihrer Zusammensetzung verschieden sey von der Bohrlochsoole. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen und um wo möglich ein Mittel aufzufinden, dem schlechten Verhalten der Bohrlochsoole beim Soggen kräftig entgegen zu wirken, ohne nöthig zu haben, dieselbe mit Schachtsoole zu versetzen, um durch jenes Mittel also die Nachtheile zu vermeiden, die die mit dieser Vermischung verbundene bedeutende Verdünnung der Bohrlochsoole mit sich führt, wurde für nöthig erachtet, quantitativ-chemische Analysen der Soolen anstellen zu lassen. Ich wurde mit der Ausführung derselben beauftragt; ich habe die rohe Schachtsoole, die rohe Soole aus beiden Bohrlöchern und die Siedesoole, welche aus einem Gemenge von Bohrlochsoole und Schachtsoole durch die Gradirung erhalten worden war, untersucht, und glaube dadurch die Ursache jenes sonderbaren Uebelstandes aufgefunden zu haben.

In 10000 Gewichtstheilen der einzelnen Soolen fand ich folgende Mengen von *wasserfreien* Salzen etc.:

Schachtsoole.

Temperatur derselben = 9,5° R.
Specifisches Gewicht = 1,00666.

Chlornatrium	63,336
Schwefelsaure Kalkerde	22,174
Schwefelsaure Talkerde	5,143
Schwefelsaures Natron	3,659
Kohlensaure Kalkerde	1,848
Kohlensaure Talkerde, Kieselerde, Schwefelsaures Kali, Brom- und Jodverbindung	geringe Mengen.
Kohlensäuregas = 1/7 vom Volumen der Soole.	
	= 96,160.

Bohrlochsoole.

Mittlere Temperatur 10,75° R.

Specifisches Gewicht = 1,04012 und resp. 1,04339.

	Soole aus dem Bohrloch.	
	Nr. I.	Nr. II.
Chlornatrium	507,005	517,341
Schwefelsaure Kalkerde . . .	46,339	51,555
Chlormagnesium	9,879	16,632
Schwefelsaure Talkerde . . .	4,839	0,550
Kohlensaure Kalkerde . . .	1,346	1,016
Kohlensaure Talkerde, Kieselerde . . . . , Schwefelsaures Kali, Brom, Jod } verbindung, Calciumsulfhydrat .	geringe	Mengen.
Kohlensäregas . .	1/15 vom Volumen.	1/12 vom Volumen.
Schwefelwasserstoffgas . .	1/85 vom	Volumen der Soole.
	= 569,408.	587,094.

Siedesoole.

Specifisches Gewicht = 1,1347.

Chlornatrium	1638,1
Schwefelsaure Kalkerde	66,0
Chlormagnesium	36,0
Schwefelsaure Talkerde	22,9
Schwefelsaures Kali, Brom, Jod } verbindung }	geringe Mengen.
	1763,0.

Zur Vergleichung ist es zweckmäfsig, die Bestandtheile solcher Mengen der Soolen zu betrachten, welche ein- und dieselbe Menge Chlornatrium enthalten. Dabei soll von den beiden Bohrlochssoolen die mittlere Zusammensetzung genommen werden.

Digitized by Google

	Schachtsoole.	Bohrlochsoole.	Siedesoole.
Chlornatrium . .	512,1	512,1	512,1
Schwefels. Kalkerde	179,3	48,9	20,6
Chlormagnesium .	—	13,2	11,3
Schwefels. Talkerde	41,6	2,7	7,2
Schwefels. Natron	29,6	—	—

Die Schachtsoole ist also allerdings in der Zusammensetzung wesentlich unterschieden von der Bohrlochsoole. Der, bei dem vorliegenden Gegenstande in Betracht kommende, Unterschied besteht darin. dafs die Schachtsoole schwefelsaures Natron, dagegen kein Chlormagnesium enthält, während das letztere in grofser Menge dem Kochsalze in der Bohrlochsoole beigemengt ist.

Die *Möglichkeit* einer solchen Verschiedenheit der beiden Sorten war m. E. von vorn herein vorhanden; denn, wenn schon es am Nächsten liegt, anzunehmen, die arme Schachtsoole bestehe aus sogenannten wilden Wassern, welche in geringerer Tiefe in grofser Menge quellen und denen sich ein wenig von der in grofser Tiefe quellenden reichen Soole beigemengt habe, so ist doch auch nichts der Annahme entgegen, dafs jene wilden Wasser (von denen man gewifs *nicht* annehmen kann, dafs sie chemisch-reines Wasser seyen und also wirklich *nur* eine Verdünnung der einzigen, tiefen Soolquelle in der Schachtsoole bewirkt haben) das schwefelsaure Natron aufgelöst enthalten, welches in der Schachtsoole angetroffen wird, ohne in der Bohrlochsoole enthalten zu seyn.

Die in Rede stehende Verschiedenheit ist aber auch *erwiesen*, sowohl durch die frühern Erfahrungen bei Versiedung eines Gemenges beider Soolen, verglichen mit dem Verhalten der unvermischten Bohrlochsoole (s. oben); als auch durch die Probesiedungen mit Zusatz von Glaubersalz zur Bohrlochsoole, die

auf dem Grunde des Resultats der Analysen angestellt wurden. Durch einen Zusatz von Glaubersalz zur Bohrlochsoole gelang es nämlich vollkommen, dieselbe gut soggend zu machen.

Diese gute Einwirkung des schwefelsauren Natrons auf die Soggefähigkeit der Bohrlochsoole, werde nun dasselbe in Gestalt von festem Glaubersalze, oder mit der Schachtsoole beigemischt, hat offenbar ihren Grund darin, dafs das schwefelsaure Natron *alsbald,* nachdem es der Bohrlochsoole beigemischt wurde, nicht mehr als solches, sondern seine Bestandtheile in Gemeinschaft mit denen von Chlormagnesium als schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium in der Soole enthalten sind, dafs also dadurch die nachtheilige Einwirkung einer entsprechenden Menge von Chlormagnesium, auf die Soggefähigkeit der Soole, aufgehoben wird.

Dafs das Chlormagnesium einen sehr üblen Einflufs auf die Soggefähigkeit einer Soole habe, wenn es in hinreichender Menge vorhanden ist, halte ich für ausgemacht; dagegen wird ein entsprechendes Quantum schwefelsaurer Talkerde, in mehr erwähnter Beziehung, ziemlich indifferent seyn.

Beiläufig will ich hier noch die Zusammensetzung der Mutterlauge und des Pfannensteins der Rodenberger Saline anführen, wie sie meine Analysen ergeben haben.

Die untersuchte *Mutterlauge* hatte ein specifisches Gewicht = 1,27845 und enthielt in 100 Gewichtstheilen an *wasserfreien* Salzen aufgelöst:

Chlormagnesium	18,336
Chlornatrium	5,823
Schwefelsaure Talkerde	5,442
Schwefelsaures Kali	0,111
Brom- / Jod- } Natrium oder Magnesium }	geringe Mengen.
	= 29,712.

Digitized by

Der vollständig getrocknete *Pfannenstein* enthielt:

Chlornatrium	57,58	Procent
Schwefelsaure Kalkerde	34,70	„
Schwefelsaures Natron	6,98	„
Talkerde (basisches Chlormagnesium) .	0,55	„
Verlust	0,19	„
	= 100,00.	„

Eine sehr merkwürdige Erscheinung mufs ich noch erwähnen, die bei der Rodenberger Soole vorkommt. Bei warmem, hellen Wetter setzt sich nämlich aus derselben in den Soolkästen der erstern Gradirfälle ein grau-grünlicher, zäher Schleim in grofser Menge am Boden an, welcher Gasblasen umschliefst und zurückhält, welche aufsteigen, wenn man die hautartige Einhüllung zerbricht.

Es wurde von diesem Gase mehrmals eine Flasche voll aufgefangen und die Untersuchung ergab, dafs es reines *Sauerstoffgas* war. Dasselbe ist ohne Zweifel ein Produkt der Vegetation jenes, die Gasblasen einhüllenden, wahrscheinlich confervenartigen Körpers, dessen Entwickelung durch die kleine Menge in der Soole noch aufgelöster Kohlensäure bedingt zu seyn scheint.

Digitized by Google

Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen;

von *Hermann Kopp*,
Privatdocenten der Physik und Chemie zu Gieſsen.

---

*Zweite Abhandlung**).

Ich habe Seite 79 ff. dieses Bandes auf die Regelmäſsigkeit aufmerksam gemacht, welche hinsichtlich der specifischen Volume**) analoger organischer Verbindungen statt hat, und für die Aethyl-, Methyl- und Hydratverbindungen die Gesetze mitgetheilt, welche diese Regelmäſsigkeit aussprechen. Für dieselben Verbindungen habe ich an dem angeführten Ort gezeigt, wie auch ihre Siedepunkte einfachen Gesetzen unterworfen sind. Ich habe weiter da ausgesprochen, daſs überall, wo es sich um analoge Verbindungen, wo es sich um Substitutionen handelt, solche einfache Gesetze gelten. Da dieser allgemeine Ausspruch am angeführten Ort ohne weitere Beweisführung hingestellt wurde, so halte ich es für angemessen, gleich hier noch einige Erläuterungen und Belege nachzuschicken.

Denken wir uns eine groſse Menge organischer Verbindungen, die sich als analoge betrachten lassen, unter folgendes Schema geordnet:

$A + \alpha$	$B + \alpha$	$C + \alpha$	$D + \alpha$	. . .
$A + \beta$	$B + \beta$	$C + \beta$	$D + \beta$	. . .
$A + \gamma$	$B + \gamma$	$C + \gamma$	$D + \gamma$	. . .
$A + \delta$	$B + \delta$	$C + \delta$	$D + \delta$	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	. . .	. . .

---

*) Die erste Abhandlung steht pag. 79 ff. dieses Bandes.

**) Mehrfache Mifsdeutungen des in der letzten Zeit von mir für den Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Atomgewicht ge-

Digitized by Google

wo A, B, C...., α, β, γ.... gewisse Körper oder constante Combinationen von Elementen ausdrücken.

Es kann z. B. in diesem Schema A hypothetische trockne Essigsäure, B Ameisensäure, C Benzoësäure u. s. f.; α Wasser, β Aethyloxyd, γ Methyloxyd u. s. f. bedeuten. — Oder man kann unter A Chlor, unter B Jod, unter C Schwefel u. s. f. vorstellen; unter α Wasserstoff, unter β Aethyl, unter γ Methyl u. s. f.

Um die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, specifisches Gewicht und Siedepunkt, aller in einem solchen Schema enthaltnen Verbindungen zu wissen, bedarf es nur der Kenntnifs Einer Horizontalreihe und Einer Vertikalreihe. Sind die Eigenschaften der in Einer Horizontalreihe (oder in Einer Vertikalreihe) enthaltnen Verbindungen bekannt, so genügt, um die Eigenschaften aller in einer andern Horizontalreihe (oder in einer andern Vertikalreihe) stehenden Verbindungen zu wissen, die Kenntnifs Einer dieser Verbindungen.

Das specifische Gewicht ist durch das specifische Volum (Atomvolum) gegeben, da die Atomgewichte*) der Verbindungen als bekannt vorausgesetzt werden. Kennt man die specifischen Volume (und die Siedepunkte) für die Verbindungen A + α, A + β, A + γ u. s. f.; und man weifs das specifische Volum (und den Siedepunkt) der Verbindung B + α, so weifs man auch die specifischen Volume (und die Siedepunkte) für die Verbindungen B + β, B + γ, B + δ u. s. f.

Nämlich zwischen den specifischen Volumen (und auch den Siedepunkten) von

---

brauchten Ausdrucks *Atomvolum* veranlassen mich, dafür die von mir schon früher vorgeschlagne Bezeichnung *specifisches Volum* wieder anzunehmen.

*) Die Atomgewichte sind in dieser, wie in der ersten Abhandlung, nach der Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs von Liebig und Redtenbacher berechnet.

$$A + \alpha \text{ und } B + \alpha$$
$$A + \beta \text{ und } B + \beta$$
$$A + \gamma \text{ und } B + \gamma \text{ u. s. f.}$$

ist stets eine gleiche Differenz.

Ebenso zwischen den specifischen Volumen (und auch den Siedepunkten) von

$$B + \alpha \text{ und } D + \alpha$$
$$B + \beta \text{ und } D + \beta$$
$$B + \gamma \text{ und } D + \gamma \text{ u. s. f.}$$

ist stets gleiche Differenz.

Ebenso zwischen den specifischen Volumen (und auch den Siedepunkten) von

$$A + \alpha \text{ und } A + \delta$$
$$B + \alpha \text{ und } B + \delta$$
$$C + \alpha \text{ und } C + \delta \text{ u. s. f.}$$

ist stets gleiche Differenz.

In der Abhandlung Seite 79 ff. dieses Bandes finden sich die Beobachtungen mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dafs alle analogen Verbindungen mit Wasser einerseits, mit Aethyloxyd anderseits, gleiche Differenz der specifischen Volume (und auch der Siedepunkte) zeigen; — ebenso alle analogen Verbindungen mit Wasser einerseits, mit Methyloxyd andrerseits; — ebenso alle analogen Verbindungen mit Aethyl einerseits, mit Methyl andrerseits. Dieselbe Abhandlung enthält die Data, welche belegen, dafs (wie natürlich genähert innerhalb der Versuchsfehler) die Differenz zwischen den specifischen Volumen (und auch den Siedepunkten) von Essigsäurehydrat und Ameisensäurehydrat dieselbe ist, wie die zwischen essigsaurem Aethyloxyd und ameisensaurem Aethyloxyd; — dafs diese Differenz dieselbe ist zwischen Ameisensäurehydrat und Bernsteinsäurehydrat, wie die zwischen ameisensaurem Aethyloxyd und bernsteinsaurem Aethyloxyd; — dieselbe zwischen essigsaurem Aethyloxyd und

Digitized by Google

benzoësaurem Aethyloxyd, wie die zwischen essigsaurem Methyloxyd und benzoësaurem Methyloxyd.

Ich will die andern Beobachtungen, welche in der angeführten Abhandlung als Belege aufgeführt sind, hier nicht noch einmal erwähnen, sondern nur die eben genannten in der Art geordnet zusammenstellen, wie sie unter das obige Schema sich reihen.

Für die beobachteten specifischen Volume ist die Zusammenstellung diese:

	A essigsaures		B ameisensaures		C benzoësaures
α Wasser . . .	709	—	467	—	?
β Aethyloxyd .	1243	—	1020	—	1794
γ Methyloxyd .	1012	—	?	—	1558.

Bezeichnen wir die specifischen Volume von $A + \alpha$, $A + \beta$ u. s. f. der Kürze halber durch diese Zeichen selbst, so ist innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler:

$$(A + \alpha) - (A + \beta) = (B + \alpha) - (B + \beta)$$
$$(A + \beta) - (A + \gamma) = (C + \beta) - (C + \gamma)$$
$$(A + \alpha) - (B + \alpha) = (A + \beta) - (B + \beta)$$
$$(A + \beta) - (C + \beta) = (A + \gamma) - (C + \gamma)$$

und so fort.

Genau dieselbe Gesetzmäfsigkeit hat statt, wenn wir die beobachteten Siedepunkte der gedachten Verbindungen schematisch ordnen:

	A essigsaures		B ameisensaures		C benzoësaures
α Wasser . . .	120°	—	99°	—	239
β Aethyloxyd . .	74	—	53	—	209
γ Methyloxyd . .	58	—	?	—	198

Dieselben Formeln, wie eben bei den specifischen Volumen, repräsentiren die Gesetzmäfsigkeit, die sich hier in den Beobachtungen über die Siedepunkte kund thut. Bezeichnet man mit $(A + \alpha)$ nun den Siedepunkt der Verbindung $A + \alpha$ u. s. w.,

Digitized by Google

so ist wieder (abgesehen von den kleinen Unrichtigkeiten in den Temperaturbestimmungen, namentlich bei höheren Wärmegraden):

$$(A + \alpha) - (A + \beta) = (B + \alpha) - (B + \beta) \text{ u. s. f.}$$

An noch einem andern Beispiel, als den bisher erwähnten, mag die Anwendbarkeit des Gesetzes gezeigt werden; an den Verbindungen von Valeriansäure, verglichen mit denen einer andern Säure, z. B. mit denen von Essigsäure. Das specifische Volum des Essigsäurehydrats ist nach der Beobachtung = 709. Das specifische Volum des Valeriansäurehydrats ist (spec. Gew. = 0,944 Trommsdorf, Atomgewicht = 1738) = 1842, also um 1133 gröfser als das des Essigsäurehydrats. Hieraus lassen sich nun die specifischen Volume für alle Verbindungen der Valeriansäure berechnen, wenn die entsprechenden Verbindungen der Essigsäure studirt sind; das specifische Volum irgend einer Verbindung der Valeriansäure ist um 1133 gröfser, als das der entsprechenden Verbindung der Essigsäure. Das spec. Volum des essigsauren Aethyloxyds ist z. B. nach der Beobachtung = 1243, das des valeriansauren Aethyloxyds mufs um 1133 gröfser, mufs = 1243 + 1133 = 2376 seyn. Diese Rechnung giebt (durch Division des berechneten spec. Volums in das Atomgewicht, welches = 2098 ist) für das valeriansaure Aethyloxyd das specifische Gewicht 0,883. Otto beobachtete es = 0,894.

Das genaue Studium der physikalischen Eigenschaften aller Verbindungen Eines Körpers, und irgend einer einzigen Verbindung eines andern Körpers, reicht also hin, um auf alle andern Verbindungen des letztern einen Schlufs zu gestalten, und eine Controle für die Beobachtungen an letzteren abzugeben.

Eine ähnliche Regelmäfsigkeit in den physikalischen Eigenschaften hat statt, wo es sich um Substitutionen *) handelt.

*) Unter Substitution verstehe ich hier den Fall, wenn zwei Verbindungen ihrer procentischen Zusammensetzung nach (und mit Berücksichti-

Diese Regelmäfsigkeit tritt hier nicht schon auf den ersten Blick so klar hervor, wie bei den im Vorstehenden untersuchten analogen Verbindungen, aber ich werde weiter unten zeigen, dafs, abgesehen von der Unsicherheit der Beobachtungen, hier gerade die Abweichungen zwischen Erfahrung und Rechnung, wie die letztere jetzt noch nur unvollkommen geführt werden kann, nothwendig sind, dafs gerade sie das genaue Statthaben des Gesetzes beweisen.

Man kann organische Verbindungen in der Weise geordnet in eine Reihe zusammenstellen, dafs successive der Gehalt an Wasserstoff abnimmt, während der an Chlor zunimmt, was wir in der Art bezeichnen, dafs eine Substitution von Chlor an die Stelle des Wasserstoffs statt hat. Bedeute A eine Combination, z. B. aus Kohlenstoff und Sauerstoff, welche unverändert bleibt, α Wasserstoff, β Chlor, m, n, x, y Zahlen, so ist das Schema einer solchen Reihe:

$$\begin{aligned} &A + m\,\alpha + n\,\beta \\ &A + (m - x)\,\alpha + (n + x)\,\beta \\ &A + (m - y)\,\alpha + (n + y)\,\beta \text{ u. s. f.} \end{aligned}$$

so dafs die Anzahl der Atome von α und β zusammengenommen in jeder Verbindung dieselbe ist.

Verbindungen, die in eine solche Reihe gehören, können unter das im Anfang dieser Abhandlung aufgestellte Schema geordnet werden, und man kann auf sie die Gesetze anwenden, welche dort mitgetheilt sind; aber man kann auch eine ganze Reihe solcher Verbindungen, wo sich Chlor und Wasserstoff

---

gung der Condensation, welche sie im Dampfzustand haben) so betrachtet werden können, als ob ein Bestandtheil der ersten Verbindung durch einen andern Körper zum Theil oder ganz in der zweiten ersetzt wäre. Die Bezeichnung Substitution in diesem Sinne darf wohl als die kürzeste selbst von denen gebraucht werden, welche einer Substitutionstheorie, wie sie in den letzten Zeiten aufgestellt worden ist, nicht beitreten können.

Digitized by Google

substituiren, selbstständig betrachten, und für sie speciell eine eigenthümliche einfache Gesetzmäfsigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften nachweisen.

In Beziehung auf das specifische Volum solcher Verbindungen findet folgendes Gesetz statt:

Werden in einer Verbindung x Atome Wasserstoff durch x Atome Chlor ersetzt, so ist das specifische Volum der neuen Verbindung um x . 80 gröfser, als das der frühern.

(Es ist hier vorläufig noch keine Rücksicht darauf genommen, bei welchen Temperaturen die specifischen Volume betrachtet werden; die Zahl 80 ist nur eine annähernde Zahl.)

Damit man über die Richtigkeit dieses Gesetzes urtheilen könne, will ich hier eine Anzahl von Fällen, wo Substitution stattfindet, zusammenstellen, und aus dem beobachteten specifischen Volum je einer Verbindung die specifischen Volume und specifischen Gewichte der andern, durch Substitution entstandnen, berechnen und mit den Beobachtungen vergleichen. Ich bin nicht bemüht gewesen, hier alle Verbindungen, die man unter dem Gesichtspunkt der Substitution betrachten kann, und über welche Beobachtungen vorliegen, in gröfster Vollständigkeit zusammenzntragen; ich halte dies für um so weniger nöthig, als die hier mitgetheilten Beobachtungen, was die Anzahl angeht, zu einem Inductionsbeweis gewifs genügend erscheinen; aber ausdrücklich mufs ich hier noch die Versicherung geben, dafs keine Auswahl von Beobachtungen stattgefunden hat, dafs alle Verbindungen, an welchen ich überhaupt die Gültigkeit des obigen Gesetzes geprüft habe, auch in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt sind, und keine weggelassen ist, wo etwa die Abweichung zwischen Rechnung und Erfahrung gröfser ist, als erwartet wurde.

Digitized by Google

Im Folgenden ist immer diejenige Verbindung vorangestellt, aus deren beobachtetem specifischem Volum die specifischen Volume und specifischen Gewichte der andern, durch Substitution daraus entstehenden, Verbindungen berechnet sind. Die übrige Einrichtung ergiebt sich aus den Ueberschriften der Columnen.

Formel.	Atomgew.	specifisches Volum beobachtet	specifisches Volum berechnet.	specifisches Gewicht. berechnet	specifisches Gewicht. beobachtet.
I. Substitution von Chlor in Benzoylwasserstoff:					
$C_{14}\ H_{12}\ O_2$	1337	1282			1,043 Liebig u. Wöhler.
$C_{14}\ H_{10}\ Cl_2\ O_2$	1767		$1282 + 2\ .\ 80 = 1442$	1,225	1,196 bei 18° Dieselben.
II. Substitution von Chlor in Methyloxyd:					
$C_2\ H_4\ Cl_2\ O$	719	547			1,315 bei 20° Regnault.
$C_2\ H_2\ Cl_4\ O$	1149		$547 + 2\ .\ 80 = 707$	1,626	1,606 bei 20° Derselbe.

Regnault giebt auch die Eigenschaften von $C_2\ Cl_6\ O$ an (spec. Gew. = 1,594, Siedepunkt = 100°). Diese Angaben sind sicher nicht richtig. Lassen wir das oben aufgestellte Gesetz ganz bei Seite, so ist doch das anerkannt, dafs von zwei Körpern, welche zu einander im Verhältnifs der Substitution stehen, der chlorreichere ein gröfseres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt hat, als der wasserstoffreichere. Die Verbindung $C_2\ Cl_6\ O$ mufs also andre Eigenschaften als die angegebnen haben, wenn die Eigenschaften von $C_2\ H_2\ Cl_4\ O$ (spec. Gew. = 1,606, Siedepunkt = 130°) richtig beobachtet wurden.

Digitized by Google

III. Substitution von Chlor in essigsaures Methyloxyd:

$C_6 H_{12} O_4$	930	1012			0,919 bei 22° Dumas u. Peligot.
$C_6 H_8 Cl_4 O_4$	1790		1012 + 4 . 80 = 1332	1,344	1,261 bei 16° Malaguti.

IV. Substitution von Chlor in Aethyloxyd:

$C_4 H_{10} O$	466	643			0,724 bei 12° Gay-Lussac.
$C_4 H_6 Cl_4 O$	1326		643 + 4 . 80 = 963	1,377	1,501 Malaguti.

V. Substitution von Chlor in essigsaures Aethyloxyd:

$C_8 H_{16} O_4$	1107	1244			0,89 bei 15° Liebig's Angabe.
$C_8 H_{12} Cl_4 O_4$	1967		1244 + 4 . 80 = 1564	1,258	1,301 bei 12° Malaguti.

VI. Substitution von Chlor in ameisensaures Aethyloxyd:

$C_6 H_{12} O_4$	930	1020			0,912 Liebig.
$C_6 H_8 Cl_4 O_4$	1790		1020 + 4 . 80 = 1340	1,336	1,261 bei 16° Malaguti.

VII. Substitution von Chlor in kampfersaures Aethyloxyd:

$C_{14} H_{24} O_4$	1612	1566			1,029 bei 16° Malaguti.
$C_{14} H_{20} Cl_4 O_4$	2472		1566 + 4 . 80 = 1886	1,311	1,386 bei 14° Derselbe.

Formel.	Atomgew.	specifisches Volum beobachtet	specifisches Volum berechnet.	specifisches Gewicht berechnet	specifisches Gewicht beobachtet.
VIII. Substitution von Chlor im Benzol:					
C_{12} H_{12}	985	1159			0,85 Mitscherlich.
C_{12} H_6 Cl_6	2276		1159 + 6 . 80 = 1639	1,389	1,457 bei 7° Derselbe.
IX. Substitution von Chlor in Aldehyd:					
C_4 H_8 O_2	553	700			0,79 bei 18° Liebig.
C_4 H_2 Cl_6 O_2	1844		700 + 6 . 80 = 1180	1,563	1,502 bei 18° Derselbe.
X. Substitution von Chlor in Essigsäurehydrat:					
C_4 H_8 O_4	753	709			1,063 Mollerat.
C_4 H_2 Cl_6 O_4	2044		709 + 6 . 80 = 1189	1,719	1,617 bei 64° Dumas.
XI. Substitution von Chlor in önanthsaures Aethyloxyd:					
C_{18} H_{36} O_3	1890	2193			0,862 Liebig u. Pelouze.
C_{18} H_{28} Cl_8 O_3	3612		2193 + 8 . 80 = 2833	1,275	1,291 bei 16° Malaguti.
XII. Substitution von Chlor in Schwefeläthyl:					
C_4 H_{10} S	567	687			0,825 bei 20° Regnault.
C_4 H_2 Cl_8 S	2288		687 + 8 . 80 = 1327	1,724	1,673 bei 24° Derselbe.

Digitized by Google

Regnault hat noch die durch Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltende Körper entstehenden intermediären Produkte untersucht, welche während der Einwirkung nacheinander auftreten, und so mehrere Reihen von (der empirischen Formel nach) analogen Verbindungen hingestellt, wo die Summe der Atome Wasserstoff und Chlor stets dieselbe ist, das Verhältnifs des Wasserstoffs zum Chlor aber sich ändert. Die Unsicherheit in diesen Beobachtungen (auf welche ich unten noch einmal zurückkommen werde) verlangt, dafs aus jeder der untersuchten Verbindungen das specifische Gewicht der andern analogen berechnet werde, um einen Ueberblick über die Uebereinstimmung der Rechnung nach unserm Gesetz mit der Erfahrung geben zu können.

XIII. Durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür entstehen drei Körper, $C_2 H_4 Cl_4$, $C_2 H_2 Cl_6$ (Chloroform), $C_2 Cl_8$. Berechnet man aus einer der erstern (genauer bekannten) das specifische Gewicht der beiden andern, so erhält man:

A. Wenn man von der Verbindung $C_2 H_4 Cl_4$ ausgeht:

$C_2 H_4 Cl_4$	1062	790			1,344 bei 18° Regnault.
$C_2 H_2 Cl_6$	1492		$790 + 2 . 80 = 950$	1,571	1,480 bei 18° Liebig.
$C_2 Cl_8$	1922		$790 + 4 . 80 = 1110$	1,731	1,599 Regnault.

B. Wenn man von der Verbindung $C_2 H_2 Cl_6$ ausgeht:

$C_2 H_2 Cl_6$	1492	1008			1,480 bei 18° Liebig.
$C_2 H_4 Cl_4$	1062		$1008 - 2 . 80 = 848$	1,252	1,344 bei 18° Regnault.
$C_2 Cl_8$	1922		$1008 + 2 . 80 = 1168$	1,646	1,599 Derselbe.

Formel.	Atomgew.	specifisches Volum beobachtet	specifisches Volum berechnet.	specifisches Gewicht berechnet	specifisches Gewicht beobachtet.

XIV. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, $C_4 H_{10} Cl_2$, erhält man nach Regnault eine Reihe Verbindungen bis zu $C_4 Cl_{12}$. Je nach der Verbindung, von welcher man ausgeht, erhält man folgende specifische Gewichte für die andern, verglichen mit den Beobachtungen:

A. Wenn man von der Verbindung $C_4 H_{10} Cl_2$ ausgeht:

$C_4 H_{10} Cl_2$	808	925			0,874 bei 5° Thénard.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		$925 + 2 . 80 = 1085$	1,142	1,174 bei 17° Regnault.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		$925 + 4 . 80 = 1245$	1,341	1,372 bei 16° Derselbe.
$C_4 H_4 Cl_8$	2099		$925 + 6 . 80 = 1405$	1,494	1,530 bei 17° Derselbe.
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529		$925 + 8 . 80 = 1565$	1,616	1,644 Derselbe.
$C_4 Cl_{12}$	2959		$925 + 10 . 80 = 1725$	1,715	2 ungefähr Faraday.

B. Wenn man von der Verbindung $C_4 H_8 Cl_4$ ausgeht:

$C_4 H_8 Cl_4$	1239	1055			1,174 bei 17° Regnault.
$C_4 H_{10} Cl_2$	808		$1055 - 2 . 80 = 895$	0,903	0,874 bei 5° Thénard.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		$1055 + 2 . 80 = 1215$	1,374	1,372 bei 16° Regnault.
$C_4 H_4 Cl_8$	2099		$1055 + 4 . 80 = 1375$	1,527	1,530 bei 17° Derselbe.
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529		$1055 + 6 . 80 = 1535$	1,648	1,644 Derselbe.
$C_4 Cl_{12}$	2959		$1055 + 8 . 80 = 1695$	1,746	2 ungefähr Faraday.

C. Wenn man von der Verbindung $C_4 H_6 Cl_6$ ausgeht:

$C_4 H_6 Cl_6$	1669	1216			1,372 bei 16° Regnault.
$C_4 H_{10} Cl_2$	808		$1216 - 4 \cdot 80 = 896$	0,902	0,874 bei 5° Thènard.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		$1216 - 2 \cdot 80 = 1056$	1,173	1,174 bei 17° Regnault.
$C_4 H_4 Cl_8$	2099		$1216 + 2 \cdot 80 = 1376$	1,525	1,530 bei 17° Derselbe.
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529		$1216 + 4 \cdot 80 = 1536$	1,646	1,644 Derselbe.
$C_4 Cl_{12}$	2959		$1216 + 6 \cdot 80 = 1696$	1,749	2 ungefähr Faraday.

D. Wenn man von der Verbindung $C_4 H_4 Cl_8$ ausgeht:

$C_4 H_4 Cl_8$	2099	1372			1,530 bei 17° Regnault.
$C_4 H_{10} Cl_2$	808		$1372 - 6 \cdot 80 = 892$	0,906	0,874 bei 5° Thénard.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		$1372 - 4 \cdot 80 = 1052$	1,178	1,174 bei 17° Regnault.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		$1372 - 2 \cdot 80 = 1212$	1,377	1,372 bei 16° Derselbe.
$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529		$1372 + 2 \cdot 80 = 1532$	1,651	1,644 Derselbe.
$C_4 Cl_{12}$	2959		$1372 + 4 \cdot 80 = 1692$	1,749	2 ungefähr Faraday.

E. Wenn man von der Verbindung $C_4 H_2 Cl_{10}$ ausgeht:

$C_4 H_2 Cl_{10}$	2529	1538			1,644 Regnault.
$C_4 H_{10} Cl_2$	808		$1538 - 8 \cdot 80 = 898$	0,900	0,874 bei 5° Thénard.
$C_4 H_8 Cl_4$	1239		$1538 - 6 \cdot 80 = 1058$	1,171	1,174 bei 17° Regnault.
$C_4 H_6 Cl_6$	1669		$1538 - 4 \cdot 80 = 1218$	1,370	1,372 bei 16° Derselbe.
$C_4 H_4 Cl_8$	2099		$1538 - 2 \cdot 80 = 1378$	1,523	1,530 bei 17° Derselbe.
$C_4 Cl_{12}$	2959		$1538 + 2 \cdot 80 = 1698$	1,743	2 ungefähr Faraday.

Aus der Angabe über $C_4 Cl_{12}$, einen festen Körper, dessen Dichtigkeit nur annähernd bestimmt ist, läfst sich keine gültige Rechnung führen.

Digitized by Google

Wenn auch viele, und zwar die meisten, der im Vorstehenden aufgezählten Beispiele genügende Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und der Beobachtung im Allgemeinen zeigen, so ergeben sich doch auch mitunter Abweichungen, welche eine genauere Erörterung nöthig machen. — Liegt die Quelle dieser Abweichungen in einer Unrichtigkeit des Gesetzes, oder in der Vernachlässigung eines wirksamen Umstands, dessen Einflufs in Rechnung gezogen werden kann, oder in einer Ungenauigkeit der Beobachtungen?

Die erstere Frage wird durch Beantwortung der beiden letztern erledigt. — Genauigkeit einer Angabe schliefst die Richtigkeit zweier Umstände in sich: die der beobachteten Eigenschaft und die der angegebenen Zusammensetzung. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dafs bei intermediären Substitutionen die Erhaltung eines reinen Präparats schwierig, wenn irgend möglich ist. Diese Schwierigkeit geht namentlich aus Regnault's Arbeit hervor. Regnault hat diesen Umstand, dafs intermediäre Verbindungen mit ihren zunächst stehenden leicht gemengt seyn können, als Ursache angegeben, wo das beobachtete specifische Gewicht des Dampfs von dem berechneten mehr abweicht, als Beobachtungsfehlern zuzuschreiben ist. Berzelius (im Jahrsbericht XX.) hat ebenfalls darauf hingewiesen, wie unsicher Darstellungen auf diesem Wege seyn müssen.

Ich will noch auf einen andern Umstand aufmerksam machen, der vielleicht mit entscheiden kann, inwiefern die angeführten Beobachtungen an solchen durch Substitution erhaltnen Körpern genau oder ungenau sind. Haben isomere Körper, in demselben Aggregatzustand befindlich, und gleiche Condensation der Elemente (gleiches specifisches Gewicht im Dampfzustand) zeigend, gleiche oder verschiedene physikalische Eigenschaften? Wenige solcher Verbindungen sind genau untersucht; zu diesen wenigen gehört z. B. das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd, und hier sind die physikalischen Eigen-

schaften (specifisches Gewicht und Siedepunkt) innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler dieselben gefunden worden. Eine solche Uebereinstimmung findet nicht statt in den Angaben über isomere Körper, wo die eine Modification auf dem Weg der Substitution dargestellt wurde. Nach Regnault soll Elaylchlorür ($C_2 H_4 Cl_2$) das specifische Gewicht 1,247 haben und bei 82° kochen, der éther hydrochlorique monochloruré (auch $C_2 H_4 Cl_2$) aber das specifische Gewicht 1,174, den Siedepunkt 64°. Der éther hydrochlorique bichloruré ($C_4 H_6 Cl_6$) soll das specifische Gewicht 1,372, den Siedepunkt 75° haben, das isomere Acetylsuperchlorid aber das specifische Gewicht 1,422, den Siedepunkt 115°. Der éther hydrochlorique trichloruré ($C_4 H_4 Cl_6$) soll das spec. Gewicht 1,530, den Siedepunkt 102° haben, das isomere Formylsuperchlorür das spec. Gewicht 1,576, den Siedepunkt 135°. Diese Differenzen beweisen in keiner Hinsicht, dafs isomere, in demselben Aggregatzustand befindliche, Körper, deren Dichtigkeit im Dampfzustand dieselbe ist, ungleiche physikalische Eigenschaften haben, denn ebenso grofse Differenzen zeigen sich bei Vergleichung der Angaben verschiedener Beobachter über eine und dieselbe Substanz. So hat das Valeriansäurehydrat nach Dumas das specifische Gewicht 0,937, den Siedepunkt 175°; nach Trommsdorff das specifische Gewicht 0,944, den Siedepunkt 132°. — Das Kohlenchlorid hat nach Faraday das specifische Gewicht 1,553 und den Siedepunkt 71 bis 77°, nach Regnault das specifische Gewicht 1,619 und unter verschiednen Umständen den Siedepunkt 102° oder 122°. — Derselbe Kohlenwasserstoff ($C_4 H_8$, spec. Gew. als Dampf 1,96) hat nach Faraday einen Siedepunkt weit unter 0°, nach Couërbe siedet er bei + 28 bis 30°.

Diese Differenzen deuten auf grofse Unsicherheiten; wo sie statt finden, können Abweichungen der Rechnung nach unserm Gesetz von einzelnen Beobachtungen nicht befremden; es mufs genügen, wenn ein Gesetz im Allgemeinen, wenn es namentlich

Digitized by

bei den Substanzen, welche anerkannt die zuverlässigsten Beobachtungen gestatten, mit der Erfahrung stimmt.

Aber es bleibt doch noch ein Umstand zurück, welcher die unmittelbare Vergleichung, inwiefern unser Gesetz durch die Erfahrung bestätigt wird, erschwert; die Vernachlässigung dieses Umstands würde weit merklicher sich zeigen, wenn die Beobachtungen genauer wären.

Die Körper, an welchen durch Vergleichung der Rechnung nach den bisher mitgetheilten Gesetzen mit der Beobachtung die Richtigkeit dieser Gesetze bewiesen werden sollte, sind fast durchgängig Flüssigkeiten, aber über ihre Ausdehnung durch die Wärme wissen wir nichts. Offenbar sind indefs die specifischen Volume zweier Substanzen nicht bei jeder willkührlichen Temperatur vergleichbar, da sich das specifische Volum mit der Temperatur ändert.

Die Vergleichung der specifischen Volume zweier Substanzen mufs bei correspondirenden Temperaturgraden vorgenommen werden; die specifischen Volume sind vergleichbar bei den Siedetemperaturen der Substanzen, oder bei gleichen Abständen von den Siedepunkten.

In der ersten Abhandlung, Seite 79 ff. dieses Bandes, zeigte sich bei Vergleichung vieler Verbindungen, namentlich der am zahlreichsten und genauesten untersuchten Klassen, der Aethyl- und Methylverbindungen, die Richtigkeit des dort aufgestellten Gesetzes durch eine sehr grofse Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und der Beobachtung. Aber es wurde da auch gezeigt, dafs alle analogen Aethyl- und Methylverbindungen im Siedepunkt nur um etwa 18° differiren.

Weit mehr stehen von einander ab die Siedepunkte analoger Chlorverbindungen. — $C_4 H_{10} Cl_2$ siedet bei 11°, $C_4 Cl_{12}$ bei 182°. — $C_2 H_6 O$ ist unter 0° noch Gas, $C_2 H_2 Cl_4 O$ siedet bei 130°. — $C_2 H_6 Cl_2$ ist gleichfalls bei 0° noch Gas, $C_2 Cl_8$ siedet bei 78°. — Für solche Temperaturunterschiede mufs

Digitized by Google

sich nothwendig die Vernachlässigung bemerkbar machen, die specifischen Volume nicht bei gleichen Abständen von den Siedepunkten zu vergleichen; das Gesetz darf in diesem Fall nur so im Allgemeinen mit der Erfahrung stimmen, wie es in der vorstehenden Tabelle der Fall ist. Die Richtigkeit dieser an sich klaren Betrachtung wird durch die mitgetheilten Beobachtungen selbst, so unvollkommen diese auch sind, bestätigt.

Wir haben die Rechnung in der oben gegebenen Tabelle darnach geführt, dafs die Substitution von x Atomen Chlor an die Stelle von x Atomen Wasserstoff das specifische Volum um x . 80 vergröfsert. Diese Zahl 80 ist nur approximativ, sie ist eine Durchschnittszahl. Berechnen wir mittelst ihr die specifischen Volume einer grofsen Reihe von zusammengehörigen Verbindungen, und nehmen dabei als Ausgangspunkt eine Verbindung von mittlerem Siedepunkt (wie in XIV. C oder D), so finden wir im Allgemeinen für die Substanzen mit niedrigem Siedepunkt (z. B. für $C_4 H_{10} Cl_2$) die berechnete Dichtigkeit zu grofs, für die mit hohem Siedepunkt (wie $C_4 Cl_{12}$) zu klein, im Vergleich mit den Beobachtungen. Die Beobachtungen gelten nämlich alle für mittlere Temperatur oder eine wenig davon abweichende, die Rechnung aber giebt Werthe für Temperaturen, welche gleich weit von den Siedepunkten abstehen; Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung, gerade so wie sie eben angezeigt wurden, müssen also nothwendig sich zeigen.

Dafs auch bei den Substitutionen in Betreff des Siedepunkts eine solche Regelmäfsigkeit stattfindet, wie sie früher für analoge Körper überhaupt nachgewiesen wurde, ist kaum zu bezweifeln. Aber schwer ist es, in ein solches Gesetz die numerischen Gröfsen zu bestimmen, oder ein aufgestelltes Gesetz durch die Beobachtungen evident nachzuweisen oder zu widerlegen, aus dem einfachen Grund, weil die Beobachtungen über einen und denselben Körper oft so differiren, dafs man nicht weifs, auf

Digitized by Google

welche Angabe man einen Beweis oder eine Widerlegung basiren soll. Auf diese Differenzen habe ich schon Seite 182 f. aufmerksam gemacht. Ein Gesetz erschiene als widerlegt, wenn es als berechnete Siedepunkte 82°, 115°, 135° ergäbe, wo als Beobachtungen 64°, 75°, 102° angegeben sind. Aber welche Beweise kann man für oder gegen ein Gesetz aus Beobachtungen entnehmen, welche für denselben Körper bald 82°, bald 64°; für denselben bald 115°, bald 75°; für denselben bald 135°, bald 102°; für denselben bald 71 bis 77°, bald 102°, bald 122° als Siedepunkt angeben; welche den Siedepunkt eines und desselben Körpers bald unter 0°, bald über 28° bestimmen, wie Seite 183 nachgewiesen ist?

An einigen Beispielen will ich hier zeigen, was sich etwa aus den zuverlässigsten bis jetzt vorliegenden Beobachtungen schliefsen läfst, aber diese Schlüsse sind nothwendig, was die Zahlengröfsen angeht, auf die sie hinführen, nicht gehörig nachgewiesen; denn der zuverlässigen Beobachtungen sind zu wenige.

Nennen wir D die Anzahl Grade, um welche der Siedepunkt einer Verbindung erhöht wird, wenn darin an die Stelle von Ein Atom Wasserstoff Ein Atom Chlor tritt.

Essigs. Hydrat $C_4 H_8 O_4$	120° Liebig's Angabe	6 D = 75°; D = 12°,5.
Chloressigs. Hydrat $C_4 H_2 Cl_6 O_4$	195° Dumas	
Aldehyd $C_4 H_8 O_2$	21°,8 Liebig	6 D = 72,2; D = 12,0
Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$	94° Liebig	

Hier zeigt sich viel Regelmäfsigkeit, ungeachtet dafs diese Körper in so verschiednen Temperaturen sieden. Es scheint

Digitized by Google

hiernach, dafs durch Eintreten von x Atomen Chlor an die Stelle von x Atomen Wasserstoff der Siedepunkt um x . 12° erhöht wird.

Bei der grofsen Unsicherheit der Beobachtungen läfst sich die Richtigkeit der angegebenen Zahl nicht wohl verbürgen. Mehrere Angaben stehen ganz im Einklang damit; z. B.:

	Siedepunkt. berechnet:	beobachtet:
$C_4 H_{10} S$		73° Regnault.
$C_4 H_2 Cl_8 S$	73 + 8 . 12 = 169°	160° Derselbe.
$C_2 H_4 Cl_4$		30°,5 Regnault.
$C_2 H_2 Cl_6$	30,5 + 2 . 12 = 54°,5	60°,8 Derselbe.
$C_2 Cl_8$	30,5 + 4 . 12 = 78°,5	78° Derselbe.

Aber diese Beobachtungen scheinen mir nach dem oben Mitgetheilten nicht hinlänglich constatirt, um als Beweise angesehen werden zu können. Ebenso wenig, dafs aus dem Siedepunkt von $C_{12} H_6 Cl_6$, der von Mitscherlich zu 210° beobachtet wurde, für einen dem Chlorbenzid vergleichbaren Kohlenwasserstoff, aus gleichviel Atomen Chlor und Wasserstoff bestehend, der Siedepunkt 210 — 6 . 12 = 138° folgen würde, und Couërbe wirklich für einen solchen 135 bis 140° beobachtet zu haben angiebt. Andrerseits kann man indefs auch nicht aus solchen Beobachtungen einen Schlufs gegen das Bestehen eines Gesetzes ziehen. Regnault's Beobachtungen über die Siedepunkte der Verbindungen, welche durch Substitution von Chlor in Aethylchlorür entstehen, bestätigen nicht den numerischen Werth, der eben für die Erhöhung des Siedepunkts durch Substitution gefolgert wurde, sie scheinen einen etwas davon abweichenden zu ergeben; aber das Schwankende dieser Beobachtungen ist oben hinlänglich besprochen. — Angaben, welche darauf hingehen, welche Temperaturerniedrigung man anwenden mufs, um Dämpfe condensirt zu erhalten, sind vollends gar nicht geeignet, als Siedepunktsbestimmungen zur Bestätigung oder Widerlegung eines aufgestellten Gesetzes zu dienen, indem bei

Digitized by Google

künstlicher Abkühlung schwer festzustellen ist, welche Temperatur ein sich bewegender Dampfstrom eigentlich hat, wenn auch die Temperatur der Kältemischung, welche der Strom auf eine kurze Strecke durcheilt, genau bekannt ist.

Wenn sonach die Beobachtungen noch nicht geeignet sind, dafs ein Gesetz mit aller Schärfe aus ihnen abgeleitet werden könne, so scheint doch die Existenz eines Gesetzes, in der Form wie es hier aufgestellt wurde, unzweifelhaft. — Aus allen genau untersuchten Verbindungen geht die Existenz solcher Gesetze mit Gewifsheit hervor, an ihnen läfst sich die genaue Uebereinstimmung dieser Gesetze mit der Erfahrung am schärfsten nachweisen; weniger übereinstimmend mit der Erfahrung sind die Folgerungen aus diesen Gesetzen nur in den Fällen, wo die Erfahrung unsicher, die Beobachtungen ungenügend und sich widersprechend sind *).

---

*) Die Kenntnifs der Gesetze, auf welche Hr. Dr. Kopp die Aufmerksamkeit in dem Vorliegenden lenkt, ist für den experimentirenden Chemiker von hohem Werth, insofern, ihre Existenz unleugbar festgestellt, sie Mittel an die Hand geben, um die Richtigkeit einer Beobachtung einer Prüfung zu unterwerfen, die man vorher nicht hatte, woraus sich denn von selbst Schlüsse auf die Reinheit der untersuchten Substanzen ergeben.

Freilich müfsten die künftigen Beobachtungen mit mehr Sorgfalt gemacht werden wie bisher, wo die, welche vorliegen, in keiner Weise vollkommenes Zutrauen in Anspruch nehmen können. Die Unterschiede in der Angabe von Beobachtungen liegen sicher nicht in der Substanz, sondern in den Instrumenten, oder in dem Beobachter selbst; wie könnten sonst denkbarer Weise zwei Siedepunkte der nämlichen Materie um 20, ja um 60 Grade verschieden angegeben werden; wie viele dieser Art mögen noch unverbessert vorhanden seyn.

Wir controliren die Analysen durch die chemischen Proportionen und haben alle Hoffnung, auch für die physikalischen Eigenschaften bestimmte Anhaltspunkte zu Vergleichungen und nützlichen Schlüssen zu erhalten; so lange aber die herrschende Sorglosigkeit bleibt, werden alle Bemühungen, das gesetzliche in den Eigenschaften aufzufinden, erschwert werden. Möchte in dieser Beziehung diese Bemerkung einen fruchtbaren Boden finden. J. L.

Digitized by Google

Specifisches Gewicht und Siedepunkt sind nicht die einzigen physikalischen Eigenschaften, welche dem allgemeinen Gesetze folgen, dessen Form ich oben, Seite 170, aufstellte. — Analoge Verbindungen haben, bei gleichweit von den Siedepunkten abstehenden Temperaturen, stets dieselbe Differenz der specifischen Volume; also gehört auch die Ausdehnung durch die Wärme zu den Eigenschaften, wo genaue Beobachtungen an wenigen Körpern sichre Schlüsse auf viele andre damit analoge gestatten.

Zu zeigen, inwiefern noch andre Eigenschaften analoger Verbindungen ebenfalls Regelmäfsigkeit zeigen, möge später folgenden Abhandlungen vorbehalten bleiben.

Der Lebensprocefs im Thiere, und die Atmosphäre;

von *Justus Liebig*.

Im vorigen Jahre erschien gleichzeitig in Paris und in Braunschweig, meine Schrift „die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur," in der ich die Nahrungsmittel und den Ernährungsprocefs der Vegetabilien, nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie, besprochen habe; ich bin glücklich genug gewesen, die Wahrheit meiner entwickelten Ansichten von einem der ersten und ausgezeichnetsten französischen Chemiker anerkannt zu sehen, der sie beim Schlufs seines Cursus zum Gegenstand einer besonderen Vorlesung wählte. Sein Vortrag erschien, wohlausgearbeitet und seinem ganzen Umfang nach, zuerst in dem Feuilleton des Journal des Débats und wurde später in einer besonderen, sehr elegant gedruckten, Broschüre in den Buchhandel gebracht. In dieser Broschüre ist natürlich nicht erwähnt, dafs ich oder ein anderer sich jemals mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, denn Citate sind in einem Vortrage ungewöhnlich und ich bin dadurch in Gefahr gekommen, das Eigenthumsrecht auf meine Ansichten zu verlieren. Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dafs nach sechszehn- oder achtzehnjährigem Wirken als Lehrer, zufällig zum erstenmal, ein halbes

Digitized by

Jahr nach dem Erscheinen meines Buches, der Lebensprocefs der Pflanze einen Platz in den Vorlesungen dieses berühmten Chemikers erhielt und gewifs wird diefs für die Verbreitung der von mir entwickelten Wahrheiten, die übrigens in der gedachten Vorlesung künstlich mit absichtlichen Irrthümern verwebt sind, nicht ohne Nutzen seyn. In der französischen Ausgabe meines Buchs habe ich in der Vorrede erwähnt, dafs ich im Begriff stehe, ein ähnliches Werk über Thierphysiologie erscheinen zu lassen, über welche ich im Wintersemester 18$^{39}/_{40}$ eine Vorlesung gehalten habe. Die Substanz dieses Vortrags hat sich durch meine Zuhörer an viele Orte hin verbreitet und um der Unannehmlichkeit, an mir selbst, in meinen eignen Untersuchungen zum Plagiarius zu werden, zu begegnen, bin ich genöthigt, anstatt das Buch mit der erforderlichen Ruhe zu vollenden, einen Theil seines Inhalts in dieser Zeitschrift mitzutheilen und zwar in der Form von abgekürzten Abhandlungen, ohne alle Citate und Analysen.

In dem Thiere, in dem Samen einer Pflanze erkennen wir eine merkwürdige Thätigkeit, eine Ursache der Zunahme an Masse, des Ersatzes an verbrauchtem Stoff, eine Kraft in dem Zustande der Ruhe. Durch äufsere Bedingungen, durch die Begattung, durch Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft wird das statische Moment dieser Thätigkeit aufgehoben; die in Bewegung übergehende Kraft äufsert sich in einer Reihe von Formbildungen, welche, wenn auch zuweilen durch grade Linien eingeschlossen, doch weit entfernt von geometrischen Gestalten sind, so wie wir sie beim krystallisirenden Minerale beobachten. Diese Kraft heifst *Lebenskraft.*

Die Zunahme an Masse in einer Pflanze, wird durch den Akt einer Zersetzung bedingt, die in gewissen Pflanzentheilen durch die Einwirkung des Lichts und der Wärme vor sich geht.

Dieser Zersetzung unterliegen in dem Lebensprocefs der Pflanze ausschliefslich nur anorganische Materien, und wenn man mit ausgezeichneten Mineralogen, die Luft und gewisse andere Gase, als Mineralien gelten läfst, so kann man sagen, dafs die vegetative Lebensthätigkeit die Verwandlung des Minerals in einen

Digitized by Google

mit Leben begabten Organismus bewirkt, das Mineral wird Theil eines Trägers der Lebenskraft.

Die Zunahme an Masse in einer lebenden Pflanze setzt voraus, daſs gewisse Bestandtheile der Nahrung, zu Bestandtheilen des Pflanzenkörpers werden, und eine Vergleichung der chemischen Zusammensetzung von beiden, zeigt mit unzweifelhafter Gewiſsheit, welche von den Bestandtheilen der Nahrung ausgetreten, welche assimilirt worden sind.

Die Beobachtungen der Pflanzenphysiologen und die Untersuchungen der Chemiker, sie haben gegenseitig dazu gedient, um den Beweis zu führen, daſs das Wachsthum und die Entwickelung der Pflanze, abhängig sind von einer Ausscheidung von Sauerstoff, der sich von den Bestandtheilen ihrer Nahrungsmittel trennt.

Im graden Gegensatz zu dem Pflanzenleben äuſsert sich das Thierleben in einer nie aufhörenden Einsaugung und Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit gewissen Bestandtheilen des Thierkörpers.

Während kein Theil eines organischen Wesens zur Nahrung einer Pflanze dienen kann, wenn er nicht vorher , in Folge von Fäulniſs und Verwesungsprocessen, die Form eines anorganischen Körpers angenommen hat, bedarf der thierische Organismus zu seiner Erhaltung und Entwickelung höher organisirter Atome. Die Nahrungsmittel aller Thiere, sind unter allen Umständen Theile von Organismen.

Durch ihre Fähigkeit, den Ort zu wechseln und im Allgemeinen durch die Sinne unterscheidet sich das Thier von der Pflanze.

Alle diese Thätigkeiten gehen von gewissen Werkzeugen aus, die in der Pflanze fehlen. Die vergleichende Anatomie zeigt, daſs die Bewegungs- und Gefühlsäuſserungen von gewissen Apparaten abhängig sind, die miteinander in keinem andern Zu-

Digitized by Google

sammenhange stehen, als dafs sie sich in einem gemeinschaftlichen Centrum vereinigen. Die Substanz des Rückenmarks, der Nerven, der Gehirnmaterie sind in ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten wesentlich von der Substanz der Zellen, Membranen, Muskeln und der Haut verschieden.

Alles was im Thierorganismus *Bewegung* genannt werden kann, geht von den Nervenapparaten aus. Die Bewegungserscheinungen in den Pflanzen, die Saftcirculation, die man in manchen Charen beobachtet hat, das Schliefsen der Blüthen und Blätter, hängt von physikalischen und mechanischen Ursachen ab. Eine Pflanze enthält keine Nerven. Wärme und Licht sind die entfernteren Ursachen der Bewegungen in Pflanzen, in den Thieren erkennen wir in den Nervenapparaten eine Quelle von Kraft, die sich in jedem Zeitmomente ihres Lebens wieder zu erneuern vermag.

Aehnlich wie die Assimilation der Nahrungsmittel in den Pflanzen, ihr ganzer Bildungsprocefs, abhängig ist, von gewissen äufseren Ursachen, welche die Bewegungen vermitteln, ist die Entwickelung des Thierorganismus, bis zu einem gewissen Grade unabhängig von diesen äufsern Ursachen, eben weil er in sich selbst durch ein besonderes System von Apparaten, die zu dem Lebensprocefs unentbehrliche Kraft der Bewegung erzeugt.

Der Bildungsprocefs, die Assimilation, der Uebergang des in Bewegung befindlichen Stoffs in den Zustand der Ruhe, geht bei Pflanzen und Thieren in einerlei Weise vor sich, es ist die nämliche Ursache, die in beiden die Zunahme an Masse bedingt, es ist diefs das eigentliche vegetative Leben, es äufsert sich ohne Bewufstseyn.

In der Pflanze giebt sich die vegetative Lebensthätigkeit unter Mitwirkung von äufseren Kräften, in Thieren durch Thätigkeiten kund, die sich in ihrem Organismus erzeugen. Die Verdauung, der Blutumlauf, die Absonderung der Säfte, sie stehen

jedenfalls unter der Herrschaft des Nervensystems, allein es ist ein und dieselbe Kraft, welche dem Keim, dem Blatt, der Wurzelfaser die nämlichen wunderbaren Eigenschaften giebt, welche die secernirende Haut, die Drüse besitzen, welche jedes Organ im Thier befähigt, seinen eigenen Funktionen vorzustehen; nur die Ursachen der Bewegungen sind in beiden verschieden.

Während wir in den niedrigsten Thierklassen die Apparate der Bewegung, wie im befruchteten Keim des Thierei's, in dem sie sich zu allererst entwickeln, nie vermissen, finden wir in höheren Thierklassen besondere Apparate des Gefühls und Empfindens, des Bewufstseyns und des höheren geistigen Lebens.

Der Patholog zeigt uns, dafs das eigentlich vegetative Leben, keineswegs an das Vorhandenseyn dieser Apparate geknüpft ist, dafs der Nutritionsprocefs in den Theilen des Körpers, wo die Nerven gelähmt sind, welche das Gefühl oder die willkührlichen Bewegungen vermitteln, in der nämlichen Form vor sich geht, als wie in andern, in denen sie sich in normalem Zustande befinden, so wie auf der andern Seite die kräftigste Energie des Willens, auf die Zusammenziehung des Herzens, auf die Bewegung der Eingeweide und die Secretionsprocesse keinen Einflufs auszuüben vermag.

Die Erscheinungen des höheren geistigen Lebens, sie können auf dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft, nicht auf ihre nächsten, viel weniger auf ihre letzten Ursachen zurückgeführt werden, wir wissen weiter nichts davon, als dafs sie vorhanden sind; wir schreiben sie einer immateriellen Thätigkeit zu, und zwar insofern ihre Aeufserungen an die Materie sich gebunden finden, einer Kraft, welche durchaus verschieden ist und nichts gemein hat mit der Lebenskraft.

Diese eigenthümliche Kraft übt, wie nicht geleugnet werden kann, einen gewissen Einflufs auf die vegetative Lebensthätigkeit aus, ähnlich wie dieſs von andern immateriellen Potenzen, von

Digitized by Google

Licht, Electricität, Wärme und Magnetismus geschieht, allein dieser Einflufs ist nicht bedingender Art, sondern er äufsert sich nur als eine Beschleunigung, Störung oder Verlangsamung der vegetativen Lebensprocesse; auf eine ganz ähnliche Weise übt die vegetative Lebensthätigkeit rückwärts gewisse Wirkungen auf das bewufste geistige Leben aus.

Es sind zwei Kräfte, die sich nebeneinander in Aktion befinden, allein Bewufstseyn und Geist, sie fehlen im Thiere und der lebendigen Pflanze, ohne dafs wir in diesen etwas anderes vermissen, als den Mangel einer besonderen Ursache der Steigerung oder Störung; abgesehen davon, gehen alle vitalchemischen Processe im Menschen und Thiere auf einerlei Weise vor sich.

Das unaufhörlich sich erneuernde Streben, die Beziehungen der Psyche zu dem animalischen Leben ermitteln zu wollen, hat von jeher die Fortschritte der Physiologie aufgehalten, es war ein beständiges Heraustreten aus dem Gebiete der Naturforschung in das Reich der phantastischen Gebilde; denn die begeisterten Physiologen, sie waren weit davon entfernt, die Gesetze des rein thierischen Lebens zu kennen. Keiner von ihnen hatte eine klare Vorstellung über den Entwicklungs- und Ernährungsprocefs, keiner von der wahren Ursache des Todes. Sie erklärten die verborgensten psychischen Erscheinungen und waren nicht im Stande zu sagen, was Fieber ist und in welcher Weise das Chinin wirkt!

Um die Gesetze der Bewegungen im Thierkörper zu ermitteln, war nur die eine Bedingung, die Kenntnifs der Apparate erforscht, welche die Bewegungen vermitteln, aber die Substanz der Organe, die Veränderungen, welche die Nahrungsmittel im lebenden Körper erfahren, ihr Uebergang zu Bestandtheilen der Organe und rückwärts wieder in leblose Verbindungen, der Antheil, den die Atmosphäre an den Lebensprocessen nimmt, alle

diese Grundlagen zu weiteren Schlüssen waren noch nicht gegeben.

Was hat die Psyche, was hat Bewufstseyn und Geist mit der Entwickelung des menschlichen Foetus, mit der des Foetus im Hühnerei zu schaffen? gewifs nicht mehr als sie Antheil nimmt, an der Entwickelung des Samens einer Pflanze! Suchen wir vor der Hand die nicht psychischen Erscheinungen auf ihre letzten Ursachen zurückzuführen und hüten wir uns vor Schlüssen, ehe wir eine Grundlage haben. Wir kennen genau den Mechanismus des Auges, allein weder die Anatomie noch Chemie wird uns jemals Aufschlufs geben, wie der Lichtstrahl zum Bewufstseyn gelangt. Die Naturforschung hat eine bestimmte Gränze, die sie nicht überschreiten darf, sie mufs sich stets daran erinnern, dafs mit allen Entdeckungen nicht in Erfahrung gebracht werden kann, was Licht, Elektricität und Magnetismus für Dinge sind, eben weil der menschliche Geist nur Vorstellungen hat für Dinge, welche Materialität besitzen. Wir können aber die Gesetze ihres Zustands der Ruhe und der Bewegung erforschen, eben weil sie sich in Erscheinungen äufsern. So können zweifellos die Gesetze des Lebens und alles was sie stört, befördert oder ändert, erforscht werden, ohne dafs man jemals wissen wird, was das Leben ist; so führte die Erforschung der Gesetze des Falles und der Bewegung der Himmelskörper auf eine vorher nie gedachte Vorstellung über ihre Ursache. Diese Vorstellung konnte in ihrer Klarheit nicht entstehen, ohne die Kenntnifs der Erscheinungen, aus denen sie sich entwickelte; an und für sich ist ja die Schwerkraft, wie das Licht für einen Blindgebornen, ein blofses Wort.

Die neue Wissenschaft der Physiologie hat die Methode des Aristoteles verlassen, sie erfindet keinen horror vacui, keine Quinta essentia mehr, um den glaubigen Zuhörern Aufschlüsse und Erklärungen von Erscheinungen zu geben, deren eigentlicher Verband mit andern, deren letzte Ursache nicht ermittelt ist, zum

Heil der Wissenschaft, mufs man hinzusetzen, und zum Segen für die Menschheit.

Wenn wir festhalten, dafs alle Erscheinungen in dem Organismus der Pflanzen und des Thieres einer ganz eigenthümlichen Ursache zugeschrieben werden müssen, welche in ihren Aeufserungen durchaus verschieden ist, von allen andern Ursachen, die Zustandsänderungen oder Bewegungen bedingen, wenn wir die Lebenskraft also gelten lassen für eine für sich bestehende Kraft, so haben wir in den Erscheinungen des organischen Lebens, wie in allen andern Erscheinungen, welche Kräften zugeschrieben werden müssen, eine *Statik* (Zustand des Gleichgewichtes, bedingt durch einen Widerstand) und eine *Dynamik* der Lebenskraft.

Alle Theile des Thierkörpers bilden sich aus einer eigenthümlichen, in seinem Organismus circulirenden Flüssigkeit, in Folge einer, jeder Zelle, jedem Organe oder Theile eines Organs inwohnenden Thätigkeit. Die Physiologie lehrt, dafs alle Bestandtheile des Körpers ursprünglich Blut waren, oder dafs sie wenigstens den entstehenden Organen durch diese Flüssigkeit zugeführt worden sind.

Die gewöhnlichsten Erfahrungen geben ferner zu erkennen, dafs in jedem Momente des Lebens in dem Thierorganismus ein fortdauernder, mehr oder minder beschleunigter Stoffwechsel vor sich geht, dafs ein Theil der Gebilde sich zu formlosen Stoffen umsetzt, dafs sie ihren Zustand des Lebens verlieren und wieder erneuert werden müssen. Die Physiologie hat entscheidende Gründe genug für die Meinung, dafs jede Bewegung, jede Kraftäufserung die Folge einer Umsetzung der Gebilde, oder der Substanz derselben ist, dafs jede Vorstellung, jeder Affect Veränderungen in der chemischen Beschaffenheit der abgesonderten Säfte zur Folge hat, dafs jeder Gedanke, jede Empfindung von einer Aenderung in der Zusammensetzung der Gehirnsubstanz begleitet ist.

Digitized by Google

Zur Unterhaltung der Lebenserscheinungen im Thiere gehören gewisse Stoffe, Theile von Organismen, die man *Nahrungsmittel* nennt; in Folge einer Reihe von Veränderungen dienen sie entweder zur Vermehrung seiner Masse (zur Ernährung) oder zum Ersatze an verbrauchtem Stoff (Reproduktion) oder sie dienen zur Hervorbringung von Kraft.

Wenn wir die Aufnahme von Nahrungsmitteln als die eine Bedingung des Lebens bezeichnen, so ist die zweite eine fortdauernde Einsaugung von Sauerstoff und der atmosphärischen Luft.

Von dem Standpunkte des Naturforschers aus, zeigt sich das Thierleben in einer Reihe von Erscheinungen, deren Zusammenhang und Wiederkehr vermittelt wird, durch eine in dem Organismus vorgehende Veränderung, welche die Nahrungsmittel und der eingesaugte atmosphärische Sauerstoff, unter der Mitwirkung der Lebenskraft erleiden.

Alle vitalen Thätigkeiten entspringen aus der Wechselwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Bestandtheile der Nahrungsmittel.

In der Ernährung und Reproduktion erkennen wir den Uebergang des Stoffs aus dem Zustande der Bewegung in den Zustand der Ruhe (des statischen Gleichgewichts); durch den Einflufs des Nervensystems gelangt dieser Stoff in den Zustand der Bewegung. Die letzten Ursachen dieser Zustände der Lebenskraft sind die chemischen Kräfte.

Die Ursache des Zustandes des Ruhe ist ein Widerstand, welcher bedingt wird durch eine Kraft der Anziehung (Verbindung), welche zwischen den kleinsten Theilchen der Materie wirkt und nur bei unmittelbarer Berührung, oder in unmefsbar kleinen Entfernungen sich thätig zeigt.

Diese besondere Art der Anziehung, man kann ihr natürlich die verschiedensten Namen geben, der Chemiker nennt sie aber *Affinität.*

Digitized by Google

Die Bedingung des Zustandes der Bewegung liegt in einer Reihe von Veränderungen, welche die Nahrungsmittel in dem Organismus erleiden, in Folge also von Zersetzungsprocessen, welche die Nahrungsmittel an und für sich, oder die daraus entsprungenen Gebilde, oder Bestandtheile der Organe erleiden.

Der Hauptcharacter des vegetativen Lebens ist ein steter Uebergang des in Bewegung gesetzten Stoffs in den Zustand des statischen Gleichgewichtes. So lange die Pflanze lebt, ist kein Stillstand in der Zunahme bemerklich, kein Theil eines Organs der Pflanze nimmt an Masse ab. Wenn eine Zersetzung erfolgt, so ist sie eine Folge der Assimilation. Eine Pflanze erzeugt in sich selbst keine Kraft der Bewegung, kein Theil ihrer Gebilde verliert durch eine in ihrem Organismus vorhandene Ursache den Zustand des Lebens und geht in formlose Verbindungen über, in ihr findet kein Verbrauch statt. Der Verbrauch im Thier ist eine Aenderung des Zustandes und der Zusammensetzung gewisser Bestandtheile des Thierkörpers, er geht mithin vor sich in Folge chemischer Actionen. Der Einflufs der Gifte, der Arzneimittel auf den lebenden thierischen Körper zeigt auf eine evidente Weise, dafs der Act der chemischen Zersetzung und Verbindung im Thierkörper, die sich uns in der Form von Lebenserscheinungen zu erkennen geben, dafs sie durch ähnlich wirkende chemische Kräfte gesteigert, durch entgegengesetzt wirkende verlangsamt und aufgehoben werden können, dafs wir auf jeden Theil eines Organs durch Stoffe, die eine bestimmte chemische Action besitzen, eine Wirkung auszuüben vermögen.

Aehnlich also wie in der geschlossenen galvanischen Säule, durch gewisse Veränderungen, welche ein anorganischer Körper, ein Metall, bei seiner Berührung mit einer Säure erleidet, ein gewisses Etwas für unsere Sinne wahrnehmbar wird, was wir mit einem Strome electrischer Materie bezeichnen, entstehen in Folge von Umsetzungen und Veränderungen von Materien, die

Digitized by Google

früher Theile von Organismen waren, gewisse Bewegungs- und Thätigkeitsäufserungen, die wir Leben nennen.

Der electrische Strom giebt sich uns zu erkennen durch gewisse Erscheinungen der Anziehung und Abstofsung, welche andere an und für sich bewegungslose Materien durch ihn empfangen, durch Erscheinungen der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen, die sich überall äufsern, wo der Widerstand die Bewegung nicht aufhebt.

Von diesem Standpunkte allein und von keinem andern aus darf die Chemie die Lebenserscheinungen studiren. Wunder finden wir überall; die Bildung eines Krystalls, eines Octaeders ist nicht minder unbegreiflich, wie die Entstehung eines Blatts oder einer Muskelfaser, und die Entstehung des Zinnobers aus Quecksilber und Schwefel ist ein ebenso grofses Räthsel, wie die Bildung eines Auges aus der Substanz des Blutes.

Aufnahme von Nahrungsmitteln und Sauerstoff sind die ersten Bedingungen zur Unterhaltung des thierischen Lebens.

In jedem Zeittheilchen seines Lebens nimmt der Mensch, durch die Organe der Respiration Sauerstoff auf, nie ist, so lange das Thier lebt, ein Stillstand bemerklich.

Die Beobachtungen der Physiologen zeigen, dafs der Körper eines erwachsenen Menschen, nach 24 Stunden, bei hinlänglicher Nahrung, am Gewicht weder zu- noch abgenommen hat, dennoch ist die Menge von Sauerstoff, die in dieser Zeit in seinen Organismus aufgenommen wurde, höchst beträchtlich.

Nach Lavoisier's Versuchen werden von einem erwachsenen Manne in einem Jahre 746 ℔, nach Menzies 837 ℔ Sauerstoffgas aus der Atmosphäre, in seinen Körper aufgenommen und dennoch finden wir sein Gewicht zu Anfang und Ende des Jahres entweder ganz unverändert, oder die Ab- und Zunahme bewegt sich um wenige Pfunde.

Wo ist, kann man fragen, dieses enorme Gewicht an Sauer-

Digitized by Google

stoff hingekommen, was ein Individuum im Verlaufe eines Jahres in sich aufnimmt?

Diese Frage ist mit befriedigender Sicherheit gelöst; kein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs bleibt im Körper, sondern er tritt in der Form einer Kohlenstoff- oder einer Wasserstoffverbindung wieder aus.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff von gewissen Bestandtheilen des Thierkörpers, haben sich mit dem durch die Haut und Lunge aufgenommenen Sauerstoff verbunden, sie sind als Kohlensäure und Wasserdampf wieder ausgetreten.

Mit jedem Athemzuge, in jedem Lebensmomente trennen sich von dem Thierorganismus gewisse Mengen seiner Bestandtheile, nachdem sie mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Verbindung, in dem Körper selbst, eingegangen sind.

Wenn wir, um einen Anhaltspunkt zu einer Rechnung zu haben, mit Lavoisier und Seguin annehmen, dafs der erwachsene Mensch täglich 65 Loth Sauerstoff (46037 Cubikzoll = 15661 Gran fr. Gew.) in sich aufnimmt, und wir seine Blutmasse zu 24 Pfund, bei einem Wassergehalt von 80 pCt. annehmen, so ergiebt sich aus der bekannten Zusammensetzung des Blutes, dafs zu einer völligen Verwandlung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Blut, in Kohlensäure und Wasser 66040 Gran Sauerstoff nöthig sind, die in 4 Tagen und 5 Stunden in den Körper eines erwachsenen Menschen aufgenommen werden.

Gleichgültig ob der Sauerstoff an die Bestandtheile des Bluts tritt oder an andere kohlen- und wasserstoffreiche Materien im Körper, es kann dem Schlusse nichts entgegengesetzt werden, dafs dem menschlichen Körper in 4 Tagen und 5 Stunden, so viel an Kohlenstoff und Wasserstoff in seinen Nahrungsmitteln wieder zugeführt werden mufs, als nöthig wäre, 24 Pfund Blut mit diesen Bestandtheilen zu versehen, vorausgesetzt dafs das Gewicht des Körpers sich nicht ändern, dafs er seine normale Beschaffenheit behaupten soll.

Digitized by Google

Diese Zufuhr geschieht durch die *Speisen.*

Aus der genauen Bestimmung der Kohlenstoffmenge, welche durch die Speisen in den Körper aufgenommen werden, so wie durch die Ausmittelung derjenigen Quantität, welche durch die Faeces und den Urin unverbrannt, oder wenn man will, in einer andern Form, als in der Form einer Sauerstoffverbindung wieder austritt, ergiebt sich, dafs ein erwachsener Mann, im Zustande mäfsiger Bewegung täglich 27,8 Loth Kohlenstoff verzehrt *).

Diese $27^{8}/_{10}$ Loth Kohlenstoff entweichen aus Haut und Lunge in der Form von kohlensaurem Gas.

Zur Verwandlung in kohlensaures Gas bedürfen diese 27,8 Loth Kohlenstoff 74 Loth Sauerstoff.

Nach den analytischen Bestimmungen von Boussingault (Annales de chim. et de phys. LXX. 1. S. 136) verzehrt ein Pferd

---

*) Die eben angeführten Zahlen sind durchschnittlich dem Verbrauch von 856 Mann casernirter Soldaten entnommen, deren Speisen (Brod, Kartoffeln, Fleisch, Linsen, Erbsen, Bohnen etc.) während eines Monats bis auf Pfeffer, Salz und Butter, mit der gröfsten Genauigkeit gewogen und jedes einzelne der Elementaranalyse unterworfen worden war. Eine Ausnahme hiervon machten drei Gardisten, welche aufser dem vorschriftsmäfsigen Brodquantum (2 Pf. täglich) in jeder Löhnungsperiode $^1/_2$ Laib $= 2^1/_2$ Pf. mehr bekamen und 1 Tambour der $^1/_2$ Laib übrig behielt. Ungerechnet hierin ist der Kohlenstoffgehalt der frischen Gemüse, des Sauerkrauts, so wie dasjenige, was die Soldaten des Abends verzehren. Nach einem annähernden Ueberschlage des Feldwebels verzehrt jeder Soldat täglich durchschnittlich 6 Loth Wurst, $1^1/_2$ Loth Butter, $^1/_2$ Schoppen ($^1/_4$ Litr.) Bier und $^1/_{10}$ Schoppen Branntwein, deren Kohlenstoffgehalt mehr als das Doppelte beträgt, von dem Kohlenstoffgehalt der Faeces und des Urins zusammengenommen. Die Faeces betragen bei einem Soldaten durchschnittlich $11^1/_2$ Loth, sie enthalten 75 pCt. Wasser und der trockne Rückstand 45,24 pCt. Kohlenstoff und 13,15 pCt. Asche. 100 Theile frische Faeces enthalten hiernach 11,31 Kohlenstoff, sehr nahe so viel wie ein gleiches Gewicht frisches Fleisch. In obiger Rechnung ist der Kohlenstoff der Faeces und der des Urins gleichgesetzt worden dem Kohlenstoffgehalt der frischen Gemüse und der andern Speisen, welche im Wirthshause verzehrt wurden.

Digitized by

in 24 Stunden 158¾ Loth Kohlenstoff, eine milchgebende Kuh 141½ Loth.

Die hier angeführten Kohlenstoffmengen sind als Kohlensäure aus ihrem Körper getreten, das Pferd hat in 24 Stunden für die Ueberführung des Kohlenstoffs in Kohlensäure 13⁷/₃₂ ℔ und die Kuh 11⅔ ℔ Sauerstoff verbraucht.

Da kein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs in einer andern Form als in der einer Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung wieder aus dem Körper tritt, da ferner bei normalem Gesundheitszustande der ausgetretene Kohlenstoff und Wasserstoff wieder ersetzt wird durch Kohlenstoff und Wasserstoff, den wir in den Speisen zuführen, so ist klar, dafs die Menge von Nahrung, welche der thierische Organismus zu seiner Erhaltung bedarf, in gradem Verhältnifs steht zu dem aufgenommenen Sauerstoff.

Zwei Thiere, die in gleichen Zeiten ungleiche Mengen von Sauerstoff durch Haut und Lunge in sich aufnehmen, verzehren in einem ähnlichen Verhältnifs ein ungleiches Gewicht von der nämlichen Speise.

In gleichen Zeiten ist der Sauerstoffverbrauch ausdrückbar durch die Anzahl der Athemzüge; es ist klar, dafs bei einem und demselben Thiere die Menge der zu geniefsenden Nahrung wechselt, je nach der Stärke und Anzahl der Athemzüge.

Ein Kind, dessen Respirationswerkzeuge sich in gröfserer Thätigkeit befinden, mufs häufiger und verhältnifsmäfsig mehr Nahrung zu sich nehmen, als ein Erwachsener, es kann den Hunger weniger leicht ertragen. Ein Vogel stirbt bei Mangel an Nahrung den dritten Tag; eine Schlange, die in einer Stunde, unter einer Glasglocke athmend, kaum so viel Sauerstoff verzehrt, dafs die davon erzeugte Kohlensäure wahrnehmbar ist, lebt drei Monate und länger ohne Nahrung.

Im Zustand der Ruhe beträgt die Anzahl der Athemzüge weniger als im Zustand der Bewegung und Arbeit. Die Menge

Digitized by Google

der in beiden Zuständen nothwendigen Nahrung mufs in dem nämlichen Verhältnifs stehen.

Ein Ueberflufs von Nahrung und Mangel an eingeathmetem Sauerstoff (an Bewegung), so wie starke Bewegung (die zu einem gröfseren Maafs von Nahrung zwingt) und schwache Verdauungsorgane sind unverträglich miteinander.

Die Menge des Sauerstoffs, welche ein Thier durch die Lunge aufnimmt, ist aber nicht allein abhängig von der Anzahl der Athemzüge, sondern auch von der Temperatur der eingeathmeten Luft.

Die Brusthöhle eines Thieres hat eine unveränderliche Gröfse, mit jedem Athemzuge tritt eine gewisse Menge Luft ein, die in Beziehung auf ihr Volumen als gleichbleibend angesehen werden kann. Aber ihr Gewicht und damit das Gewicht des darin enthaltenen Sauerstoffs bleibt sich nicht gleich. In der Wärme dehnt sich die Luft aus, in der Kälte zieht sie sich zusammen. In einem gleichen Volum kalter und warmer Luft, haben wir ein ungleiches Gewicht Sauerstoff. Wenn ein erwachsener Mensch bei 25° 46037 Cubikzoll Sauerstoff aufnimmt, so beträgt dieses dem Gewicht nach 65 Loth; wenn das nämliche Volum Sauerstoff bei 0° eingeathmet wird, so werden in der nämlichen Zeit 70 Loth davon aufgenommen.

Im Sommer und Winter, am Pole und Aequator athmen wir ein gleiches Luftvolumen ein, und wenn wir in einer gleichen Anzahl von Athemzügen im Sommer 63 Loth in uns aufnehmen, so beträgt das eingesaugte Sauerstoffquantum bei 0° 70 Loth, in Sicilien (bei 35°) 57 Loth, bei — 10° 72 Loth.

Das aufgenommene Sauerstoffgas tritt im Sommer und Winter in ähnlicher Weise verändert wieder aus, wir athmen in niederer Temperatur mehr Kohlenstoff aus wie in höherer, und wir müssen in dem nämlichen Verhältnifs mehr oder weniger Kohlenstoff in den Speisen geniefsen, in Schweden mehr wie in

Sicilien, in unsern Gegenden im Winter ein ganzes Achtel mehr wie im Sommer.

Selbst wenn wir dem Gewicht nach gleiche Quantitäten Speise in kalten und warmen Gegenden genieſsen, so hat eine unendliche Weisheit die Einrichtung getroffen, daſs diese Speisen höchst ungleich in ihrem Kohlenstoffgehalte sind. Die Früchte, welche der Südländer genieſst, enthalten im frischen Zustande nicht über 12 pCt. Kohlenstoff, während der Speck und Thran des Polarländers 66 bis 80 pCt. Kohlenstoff enthalten.

Es ist keine schwere Aufgabe, sich in warmen Gegenden der Mäſsigkeit zu befleiſsigen, oder lange Zeit den Hunger unter dem Aequator zu ertragen, allein Kälte und Hunger reiben in kurzer Zeit den Körper auf.

Die Wechselwirkung der Bestandtheile der Speisen und des durch die Blutcirculation im Körper verbreiteten Sauerstoffs ist *die Quelle der thierischen Wärme.*

Alle lebenden Wesen, deren Existenz auf einer Einsaugung von Sauerstoff beruht, besitzen eine von der Umgebung unabhängige Wärmequelle.

Diese Wahrheit bezieht sich auf alle Thiere, sie erstreckt sich auf den keimenden Samen, auf die Blüthe der Pflanze und auf die reifende Frucht.

Nur in den Theilen des Thieres, zu welchen arterielles Blut, und durch dieses der in dem Athmungsprocefs aufgenommene Sauerstoff gelangen kann, wird Wärme erzeugt. Haare, Wolle, Federn besitzen keine eigenthümliche Temperatur.

Diese höhere Temperatur des Thierkörpers oder wenn man will, Wärmeausscheidung ist überall und unter allen Umständen die Folge der Verbindung einer brennbaren Substanz mit Sauerstoff.

In welcher Form sich auch der Kohlenstoff mit Sauerstoff verbinden mag, der Akt der Verbindung kann nicht vor sich

gehen, ohne von Entwicklung von Wärme begleitet zu seyn, gleichgültig, ob sie langsam oder rasch erfolgt, ob sie in höherer oder niederer Temperatur vor sich geht, stets bleibt die freigewordene Wärmemenge eine unveränderliche Gröfse.

Der Kohlenstoff der Speisen, der sich im Thierkörper in Kohlensäure verwandelt, mufs ebenso viel Wärme entwickeln, als wenn er in der Luft oder im Sauerstoff direct verbrannt worden wäre; der einzige Unterschied ist der, dafs die erzeugte Wärmemenge sich auf ungleiche Zeiten vertheilt, in reinem Sauerstoffgas geht die Verbrennung schneller vor sich, die Temperatur ist höher, in der Luft langsamer, die Temperatur ist niedriger, sie hält aber länger an.

Es ist klar, dafs mit der Menge des in gleichen Zeiten durch den Athmungsprocefs zugeführten Sauerstoffs, die Anzahl der freigewordenen Wärmegrade zu- oder abnehmen mufs. Thiere, welche rasch und schnell athmen, und demzufolge viel Sauerstoff verzehren, besitzen eine höhere Temperatur als andere, die in derselben Zeit, bei gleichem Volum des zu erwärmenden Körpers weniger in sich aufnehmen; ein Kind mehr (39°) als ein erwachsener Mensch (37,5°) ein Vogel mehr (40—41°) wie ein vierfüfsiges Thier (37—38°), wie ein Fisch oder Amphibium, dessen Eigentemperatur sich $1^1/_2$ bis 2° über das umgebende Medium erhebt. Alle Thiere sind warmblütig, allein nur bei denen, welche durch Lungen athmen, ist die Eigenwärme ganz unabhängig von der Temperatur der Umgebung.

Die zuverlässigsten Beobachtungen beweisen, dafs in allen Klimaten, in der gemäfsigten Zone sowohl wie am Aequator oder an den Polen, die Temperatur des Menschen, so wie die aller sogenannten warmblütigen Thiere, niemals wechselt; allein wie verschieden sind die Zustände, in denen sie leben.

Der Thierkörper ist ein erwärmter Körper, der sich zu seiner Umgebung verhält wie alle warmen Körper; er empfängt

Digitized by

Wärme, wenn die äufsere Temperatur höher, er giebt Wärme ab, wenn sie niedriger ist, als seine eigene Temperatur.

Wir wissen, dafs die Schnelligkeit der Abkühlung eines warmen Körpers wächst, mit der Differenz seiner eignen Temperatur, und der des Mediums, worin er sich befindet, d. h. je kälter die Umgebung ist, in desto kürzerer Zeit kühlt sich der warme Körper ab.

Wie ungleich ist aber der Wärmeverlust, den ein Mensch in Palermo erleidet, wo die äufsere Temperatur nahe gleich ist der Temperatur des Körpers, und der eines Menschen, der am Pole lebt, wo die Temperatur 40—50 Grade niedriger ist.

Trotz diesem so höchst ungleichen Wärmeverlust, zeigt die Erfahrung, dafs das Blut des Polarländers keine niedrigere Temperatur besitzt, als das des Südländers, der in einer so verschiedenen Umgebung lebt.

Diese Thatsache ihrer wahren Bedeutung nach anerkannt, beweist, dafs der Wärmeverlust in dem Thierkörper ebenso schnell erneuert wird; im Winter erfolgt diese Erneuerung schneller wie im Sommer, am Pole rascher wie am Aequator.

In verschiedenen Klimaten wechselt nun die Menge des durch die Respiration in den Körper tretenden Sauerstoffs nach der Temperatur der äufsern Luft; mit dem Wärmeverlust durch Abkühlung steigt die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs; die zur Verbindung mit diesem Sauerstoff nöthige Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff, sie mufs in einem ähnlichen Verhältnifs zunehmen.

Es ist klar, dafs der Wärmeersatz bewirkt wird durch die Wechselwirkung der Bestandtheile der Speisen, die sich mit dem eingeathmeten Sauerstoff verbinden. Um einen trivialen aber defswegen nicht minder richtigen Vergleich anzuwenden, verhält sich in dieser Beziehung der Thierkörper, wie ein Ofen, den wir mit Brennmaterial versehen. Gleichgültig, welche Formen die Speisen nach und nach im Körper annehmen, welche Ver-

Digitized by Google

änderungen sie auch erleiden mögen, die letzte Veränderung, die sie erfahren, ist eine Verwandlung ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure, ihres Wasserstoffs in Wasser; der Stickstoff und der unverbrannte Kohlenstoff, sie werden in dem Urin und den festen Excrementen abgeschieden. Um eine constante Temperatur im Ofen zu haben, müssen wir, je nach der äufsern Temperatur wechselnd, eine ungleiche Menge von Brennmaterial einschieben.

In Beziehung auf den Thierkörper sind die Speisen, das Brennmaterial; bei gehörigem Sauerstoffzutritt erhalten wir die durch ihre Oxydation freiwerdende Wärme. Im Winter, bei Bewegung in kalter Luft, wo die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs zunimmt, wächst in dem nämlichen Verhältnifs das Bedürfnifs nach kohlen- und wasserstoffreichen Nahrungsmitteln und in Befriedigung dieses Bedürfnisses erhalten wir den wirksamsten Schutz gegen die grimmigste Kälte. Ein Hungernder friert und Jedermann weifs, dafs die Raubthiere der nördlichen Klimate an Gefräfsigkeit weit den in südlichen Gegenden voranstehen.

In der kalten und temperirten Zone treibt uns die Luft, die ohne Aufhören den Körper zu verzehren strebt, zur Arbeit und Anstrengung, um uns die Mittel zum Widerstande gegen diese Einwirkung zu schaffen, während in heifsen Klimaten die Anforderungen zur Herbeischaffung an Speise bei weitem nicht so dringend sind.

Unsere Kleider sind nur Aequivalente für die Speisen; je wärmer wir uns kleiden, desto mehr vermindert sich das Bedürfnifs zu essen, eben weil der Wärmeverlust, die Abkühlung und damit der Ersatz durch Speisen kleiner wird.

Gingen wir nackt wie der Indianer, oder wären wir beim Jagen und Fischen denselben Kältegraden ausgesetzt wie der Samojede, so würden wir ein halbes Kalb und noch oben drein

Digitized by

ein Dutzend Talglichter bewältigen können, wie uns warmbekleidete Reisende mit Verwunderung erzählt haben; wir würden dieselbe Menge Branntwein oder Thran ohne Nachtheil geniefsen können, eben weil ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dazu dient, um ein Gleichgewicht mit der äufseren Temperatur hervorzubringen.

Die Menge der zu geniefsenden Speise richtet sich nach den vorhergehenden Auseinandersetzungen, nach der Anzahl der Athemzüge, nach der Temperatur der Luft, die wir einathmen und nach dem Wärmequantum, was wir nach aufsen hin abgeben.

Keine isolirte entgegenstehende Thatsache kann die Wahrheit dieses Naturgesetzes ändern. Ohne der Gesundheit einen vorübergehenden oder bleibenden Nachtheil zuzufügen, kann der Neapolitaner nicht mehr Kohlenstoff und Wasserstoff in den Speisen zu sich nehmen, als er ausathmet, und kein Nordländer kann mehr Kohlenstoff und Wasserstoff ausathmen, als er in den Speisen zu sich genommen hat, wenn nicht im Zustand der Krankheit, oder wenn er hungert, Zustände die wir näher beleuchten werden.

Der Engländer sieht mit Bedauern seinen Appetit, der ihm einen häufig wiederkehrenden Genufs darbietet, in Jamaica schwinden und es gelingt ihm in der That, durch Cayennepfeffer und die kräftigsten Reizmittel, die nämliche Menge von Speisen zu sich zu nehmen wie in seiner Heimath; allein der in den Körper übergegangene Kohlenstoff dieser Speisen, er wird nicht verbraucht, die Temperatur der Luft ist zu hoch und eine erschlaffende Hitze erlaubt nicht die Anzahl der Athemzüge (durch Bewegung und Anstrengung) zu steigern, den Verbrauch also mit dem, was er zu sich genommen, in Verhältnifs zu setzen.

Im Gegensatz hierzu sendet England seine Patienten, deren kranken Verdauungsorganen die Fähigkeit abgeht oder vermindert ist, die Speisen in den Zustand zu versetzen, in welchem sie

Digitized by Google

sich zur Verbindung mit dem Sauerstoff eignen, welche also weniger Wiederstand produziren, als das *Klima*, die Temperatur ihrer Heimath verlangt, nach südlichen Gegenden, wo die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs in einem so grofsen Verhältnifs sich vermindert, und das Resultat, eine Verbesserung des Gesundheitszustandes ist sichtbar. Die kranken Verdauungsorgane haben Kraft genug, um die geringere Menge von Speise in Verhältnifs zu setzen, mit dem verbrauchten Sauerstoff; in dem kälteren Klima würden die Respirationsorgane selbst zu diesem Widerstande dienen müssen.

Im Sommer sind bei uns die Leberkrankheiten (Kohlenstoffkrankheiten); im Winter die Lungenkrankheiten (Sauerstoffkrankheiten) vorherrschend.

Die Abkühlung des Körpers, durch welche Ursache es auch sey, bedingt eine gröfseres Maafs von Speise. Der blofse Aufenthalt in freier Luft, gleichgültig ob im Reisewagen oder auf dem Verdecke von Schiffen, erhöht durch Strahlung und gesteigerte Verdunstung den Wärmeverlust, selbst ohne vermehrte Bewegung; er zwingt uns mehr wie gewöhnlich zu essen. Dasselbe mufs für Personen gelten, welche gewohnt sind grofse Quantitäten kaltes Wasser zu trinken, welches auf 37° erwärmt wieder abgeht, es vermehrt den Appetit, und schwächliche Constitutionen müssen durch anhaltende Bewegung, den zum Ersatz der verlornen Wärme nöthigen Sauerstoff, dem Körper hinzuführen. Starkes und anhaltendes Sprechen und Singen, das Schreien der Kinder, feuchte Luft, alles dieses übt einen bestimmten nachweisbaren Einflufs auf die Menge der zu geniefsenden Speise aus.

In dem Vorhergehenden ist angenommen worden, dafs vorzüglich der Kohlenstoff und Wasserstoff zur Verbindung mit dem Sauerstoff und zur Hervorbringung der animalischen Wärme dient; die einfachsten Beobachtungen zeigen in der That, dafs

Digitized by Google

der Wasserstoff der Speisen eine nicht minder wichtige Rolle wie der Kohlenstoff spielt.

Der ganze Respirationsprocefs erscheint in völliger Klarheit, wenn wir den Zustand eines Menschen oder Thieres, bei Enthaltung aller Speise, ins Auge fassen. Die Athembewegungen bleiben ungeändert, es wird nach wie vor Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen und Kohlensäure und Wasserdampf ausgeathmet. Wir wissen mit unzweifelhafter Bestimmtheit, woher der Kohlenstoff und Wasserstoff stammt, denn mit der Dauer des Hungers sehen wir den Kohlenstoff und Wasserstoff des Körpers sich vermindern.

Die erste Wirkung des Hungers ist ein Verschwinden des Fettes; dieses Fett ist weder in den sparsamen Faeces, noch im Urin nachweisbar, sein Kohlenstoff und Wasserstoff sind durch Haut und Lunge in der Form einer Sauerstoffverbindung ausgetreten; es ist klar, diese Bestandtheile haben zur Respiration gedient.

Jeden Tag treten 65 Loth Sauerstoff ein und nehmen beim Austreten einen Theil von dem Körper des Hungernden mit. (Currie sah einen Kranken, der nicht schlingen konnte, während eines Monates über 100 ℔ an seinem Gewichte verlieren, und ein fettes Schwein, was durch einen Bergsturz verschüttet wurde, lebte 160 Tage ohne Nahrung, und hatte über 120 ℔ am Gewichte verloren. Martell in den Transactions of the Linnéan Soc. Vol. XI. p. 411.) Das Verhalten der Winterschläfer, so wie die periodenweise Ansammlung von Fett bei andern Thieren, von Fett, was in andern Perioden ihres Lebens verschwindet, ohne eine Spur zu hinterlassen, alle diese wohlbekannten Thatsachen beweisen, dafs der Sauerstoff in dem Respirationsprocefs keine Auswahl unter den Stoffen trifft, die sich zu einer Verbindung mit ihm eignen. Der Sauerstoff verbindet sich mit allem, was ihm dargeboten wird und nur Mangel an Wasserstoff ist der Grund, warum sich überhaupt Kohlensäure bildet, eben weil bei der Temperatur des Körpers

Digitized by Google

die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff bei weitem die des Kohlenstoffs übertrifft.

Wir wissen in der That, dafs die grasfressenden Thiere, ein dem eingeathmeten Sauerstoff gleiches Volum Kohlensäure wieder ausathmen, während bei den Fleischfressern, der einzigen Thierklasse, welche Fett in ihrer Nahrung geniefst, mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als dem ausgeathmeten Kohlensäurevolum entspricht; bestimmte Versuche haben dargethan, dafs in manchen Fällen nur die Hälfte von dem Volumen des Sauerstoffs an Kohlensäuregas ausgeathmet wird. Diese Beobachtungen sind keiner Widerlegung fähig, sie sind überzeugender als alle die künstlich und willkührlich hervorgerufenen Erscheinungen, die man Versuche nennt, Versuche, welche völlig entbehrlich, alles Gegengewichtes ermangeln, wenn die Gelegenheit zur Beobachtung in der Natur sich darbietet und diese Gelegenheit verständig benutzt wird.

Bei Hungernden verschwindet aber nicht allein das Fett, sondern nach und nach alle der Löslichkeit fähigen festen Stoffe. In dem völlig abgezehrten Körper der Verhungerten sind die Muskeln dünn und mürbe, der Contractibilität beraubt, alle Theile des Körpers, welche fähig waren, in den Zustand der Bewegung überzugehen, sie haben dazu gedient, um den Rest der Gebilde vor der alles zerstörenden Wirkung der Atmosphäre zu schützen; zuletzt nehmen die Bestandtheile des Gehirns Antheil an diesem Oxydationsprocefs, es erfolgt Wahnsinn, Irrereden und der Tod, das heifst, aller Widerstand hört völlig auf, es tritt der chemische Procefs der Verwesung ein, alle Theile des Körpers verbinden sich mit dem Sauerstoff der Luft.

Die Zeit, in welcher ein Verhungernder stirbt, richtet sich nach dem Zustand der Fettleibigkeit, nach dem Zustand der Bewegung (Anstrengung und Arbeit), nach der Temperatur der Luft, und ist zuletzt abhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit des Wassers. Durch die Haut und Lunge verdunstet eine ge-

Digitized by

wisse Menge Wasser, durch deren Austreten, als der Bedingung aller Vermittelung von Bewegungen, der Tod beschleunigt wird. Es giebt Fälle, wo bei ungeschmälertem Wassergenufs der Tod erst nach 20, in einem Fall erst nach nach 60 Tagen erfolgte.

In allen chronischen Krankheiten erfolgt der Tod durch die nämliche Ursache, durch die Einwirkung der Atmosphäre. Wenn die Stoffe fehlen, welche in dem Organismus zur Unterhaltung des Respirationsprocesses bestimmt sind, wenn die Organe des Kranken ihre Funktion versagen, wenn sie die Fähigkeit verlieren, zu ihrem eignen Schutz die genossenen Speisen in den Zustand zu versetzen, in dem sich ihre Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden vermögen, so wird ihre eigne Substanz, das Fett, das Gehirn, die Substanz der Muskeln und Nerven dazu verwendet*).

Die eigentliche Ursache des Todes ist in diesen Fällen der Respirationsprocefs, die Einwirkung der Atmosphäre. Mangel an Nahrung, an Fähigkeit, sie zu Bestandtheilen des Organismus zu machen, ist Mangel an Widerstand, es ist die negative Ursache des Aufhörens der Lebensthätigkeit. Die Flamme geht aus, weil das Oel verzehrt ist; es ist der Sauerstoff der Luft, der es verzehrt hat.

In manchen Krankheitszuständen erzeugen sich Stoffe, die zur Assimilation nicht verwendbar sind, durch blofse Enthaltung von Speisen werden sie aus dem Körper entfernt, sie verschwinden ohne eine Spur zu hinterlassen, indem ihre Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft in Verbindung treten.

Von dem Augenblicke an, wo die Funktion der Haut oder Lunge eine Störung erleidet, erscheinen kohlenstoffreichere Stoffe im Urin, der seine gewöhnliche Farbe in braun umändert; die Respiration ist das fallende Gewicht, die gespannte Feder, welche das Uhrwerk in Bewegung erhält, die Athemzüge sind die Pen-

---

*) In Beziehung auf den wahren Vorgang verweise ich auf die Abhandlung im nächsten Hefte. J. L.

Digitized by Google

delschläge, die es reguliren. Wir kennen bei unsern gewöhnlichen Uhren mit mathematischer Schärfe die Aenderungen, welche durch die Länge des Pendels oder durch äufsere Temperaturen ausgeübt werden auf ihren regelmäfsigen Gang; allein nur von wenigen ist in seiner Klarheit der Einflufs erkannt, den die Luft und Temperatur auf den Gesundheitszustand des menschlichen Körpers ausüben und doch ist die Ausmittelung der Bedingungen, um ihn im normalen Zustand zu erhalten, nicht schwieriger, wie bei einer gewöhnlichen Uhr.

Der Mangel an einer richtigen Ansicht von Kraft und Wirkung und dem Zusammenhang der Naturerscheinungen hat die Chemiker dahin geführt, einen Theil der im Thierorganismus sich erzeugenden Wärme den Wirkungen des Nervensystems zuzuschreiben. Wenn man damit einen Stoffwechsel als Bedingung der Nervenwirkungen ausschliefst, so will diefs nichts anders sagen, als das Vorhandenseyn einer Bewegung, die Aeufserung einer Thätigkeit hervorgehen zu machen aus Nichts. Allein aus Nichts kann keine Kraft, keine Thätigkeit entstehen.

Niemand wird ernstlich den Antheil läugnen, welchen die Nervenapparate an dem Respirationsprocefs nehmen, keine Art von Zustandsänderung kann im Thierkörper vor sich gehen, ohne die Nerven, denn sie sind die Bedinger aller Bewegungen. Durch sie, durch ihre Mitwirkung produziren die Eingeweide die Stoffe, welche als Mittel zum Widerstande gegen die Einwirkung des Sauerstoffs zur Hervorbringung der animalischen Wärme dienen und mit dem Aufhören ihrer Funktionen mufs der ganze Akt der Sauerstoffaufnahme eine andere Form annehmen. Beim Durchschneiden des Gehirns von Hunden beim Pons varolii, bei Contusionen gegen Scheitel und Hinterhaupt, fährt das Thier eine Zeitlang zu athmen fort, oft rascher und lebhafter wie im gesunden Zustande, die Schnelligkeit des Blutumlaufs nimmt in der ersten Zeit eher zu als ab, allein das Thier erkaltet, wie wenn ein plötzlicher Tod eingetreten wäre, der dann

auch unabwendbar erfolgt; ganz ähnliche Erfahrungen hat man bei Durchschneidung des Rückenmarks, des Nervus vagus gemacht. Die Athembewegungen dauern eine Zeitlang fort, allein der Sauerstoff findet die Stoffe auf seinem Wege nicht vor, mit denen er sich im normalen Zustande verbunden haben würde, weil sie ihm von den gelähmten Unterleibsorganen nicht geliefert werden können. Die sonderbare Ansicht über die Erzeugung der thierischen Wärme durch die Nerven, sie ist, wie man leicht bemerkt, aus der Vorstellung hervorgegangen, dafs das eingesaugte Sauerstoffgas in dem Blute selbst zu Kohlensäure werde, in welchem Fall, in obigen Versuchen, freilich die Temperatur des Körpers nicht abnehmen durfte, allein es kann, wie später entwickelt werden soll, keinen gröfseren Irrthum geben.

Aehnlich wie bei Durchschneidung der pneumogastrischen Nerven die Bewegung des Magens und die Secretion des Magensaftes aufgehoben und damit dem Verdauungsprocefs eine unmittelbare Grenze gesetzt wird, ändert die Lähmung der Bewegungsorgane des Unterleibs den Respirationsprocefs; beide stehen in dem engsten Zusammenhang miteinander; eine jede Störung des Nervensystems, der Verdauungsnerven, übt rückwärts einen wahrnehmbaren Einflufs auf den Respirationsprocefs aus.

Man hat zuletzt die Beobachtung gemacht, dafs durch die Contraction der Muskeln Wärme erzeugt wird, ähnlich wie in einem Stücke Kautschuck, was man rasch auseinander gezogen, sich wieder contrahiren läfst. Man ist so weit gegangen, einen Theil der thierischen Wärme den mechanischen Bewegungen im Körper zuzuschreiben, als ob die Bewegungen selbst entstehen könnten, ohne einen gewissen Aufwand von Kraft, welche durch diese Bewegungen verzehrt wird. Durch was aber, kann man hier fragen, wird aber diese Kraft erzeugt?

Durch verbrennenden Kohlenstoff, durch Auflösung eines Metalls in einer Säure, durch die Vereinigung der beiden Elec-

Digitized by Google

tricitäten, durch Einsaugung von Licht, entsteht Wärme. Gleichermafsen entsteht Wärme, wenn wir zwei Stücke eines festen Körpers mit einer gewissen Geschwindigkeit aufeinander reiben.

Durch eine Menge in ihren Aeufserungen höchst verschiedenen Ursachen können wir einen gewissen Effect hervorbringen. Wir haben in der Verbrennung und in der Electricitätserzeugung einen Stoffwechsel, oder, wie in dem Licht und der Reibungswärme, die Verwandlung einer vorhandenen Bewegung in eine neue, die auf eine andere Weise auf unsere Sinne wirkt. Wir haben ein Substrat, etwas Gegebenes, was die Form eines andern Substrates annimmt, in allen Fällen eine Kraft und eine Wirkung. Wir können durch Feuer unter einer Dampfmaschine alle möglichen Arten von Bewegungen und durch ein gegebenes Maafs von Bewegung, Feuer hervorbringen.

Ein Stück Zucker, das wir auf einem Reibeisen reiben, erleidet an den Berührungsflächen des Eisens die nämliche Veränderung, wie durch eine hohe Temperatur, und zwei Stücke Eis schmelzen an den Punkten, wo sie sich reibend berühren.

Man mufs sich nur erinnern, dafs die ausgezeichnetsten Physiker die Erscheinungen der Wärme nur als Bewegungserscheinungen gelten lassen, eben weil der Begriff der *Erzeugung* einer Materie, wenn auch einer gewichtslosen, schlechterdings nicht vereinbar ist mit ihrer Entstehung durch mechanische Ursachen, wie durch Reibung und Bewegung.

Alles zugegeben, was von elektrischen und magnetischen Strömungen in dem Thierkörper Antheil nehmen mag an den Funktionen seiner Organe, die letzte Ursache aller dieser Thätigkeiten ist ein Stoffwechsel, ausdrückbar durch einen, in einer gewissen Zeit stattfindenden Uebergang der Bestandtheile der Speisen in Sauerstoffverbindungen; diejenigen unter ihnen, welche diesen allmähligen Verbrennungsprocefs nicht erfahren, sie werden unverbrannt oder unverbrennlich in der Form von Excrementen ausgestofsen.

Digitized

Es ist nun schlechterdings unmöglich, dafs eine gegebene Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff, welche verschiedenen Formen sie auch im Laufe der Verbrennung annehmen mögen, mehr Wärme hervorzubringen fähig ist, als wie sie liefert, wenn sie im Sauerstoffgas oder in der Luft direct verbrannt wird.

Wenn wir Feuer uuter eine Dampfmaschine machen und die erhaltene Kraft benutzen, um durch Reibung Wärme hervorzubringen, so kann diese in keiner Weise jemals gröfser seyn, als die Wärme, die wir nöthig gehabt haben, um den Dampfkessel zu heizen, und wenn wir in einer galvanischen Säule den Strom zur Hervorbringung von Wärme benutzen, so ist diese unter allen Umständen nicht gröfser als wir sie haben können, durch die Verbrennung des Zinks, was sich in der Säure auflöst.

Die Contraction der Muskeln erzeugt Wärme, die hierzu nöthige Kraft äufsert sich durch die Organe der Bewegung, die sie durch einen Stoffwechsel empfangen. Die letzte Ursache der erzeugten Wärme kann natürlich nur dieser Stoffwechsel seyn.

Durch die Auflösung eines Metalls in einer Säure entsteht ein elektrischer Strom, durch einen Drath geleitet wird dieser zu einem Magneten, durch den wir verschiedene Effecte hervorzubringen vermögen. Die Ursache aller erzeugten Erscheinungen ist der Magnetismus, die Ursache der magnetischen Wirkungen suchen wir in dem electrischen Strom und die letzte Ursache des electrischen Stromes, wir finden sie in einem Stoffwechsel, in einer chemischen Aktion.

Es giebt verschiedene Ursachen der Krafterzeugung; eine gespannte Feder, ein Luftstrom, eine gewisse Geschwindigkeit, eine fallende Wassermasse, Feuer, was unter einem Dampfkessel brennt, ein Metall, was sich in einer Säure löst, durch alle diese verschiedenen Ursachen der Bewegung läfst sich einerlei Effect hervorbringen. In dem thierischen Körper erkennen wir

Digitized by Google

aber als die letzte Ursache aller Krafterzeugung nur *eine*, und diese ist die Wechselwirkung, welche die Bestandtheile der Speisen und der Sauerstoff der Luft auf einander ausüben. Die einzige bekannte und letzte Ursache der Lebensthätigkeit im Thier sowohl, wie in der Pflanze, ist ein chemischer Procefs; schliefsen wir ihn aus, so stellen sich die Lebensäufserungen nicht ein, oder sie hören auf wahrnehmbar zu seyn; hindern wir die chemische Aktion, so nehmen die Lebenserscheinungen andere Formen an.

Nach den Versuchen von Despretz entwickelt 1 Loth Kohlenstoff bei seiner Verbrennung so viel Wärme, dafs damit 105 Loth Wasser auf 75° erhöht werden können, im Ganzen also 105mal 75° = 7875° Wärme. Die 27,8 Loth Kohlenstoff, welche sich in dem Körper eines Soldaten in Kohlensäure verwandlen, entwickeln mithin 27,8 mal 7875° Wärme = 218825° Wärme. Mit dieser Wärmemenge kann man 1 Loth Wasser auf diese Temperatur erheben oder $68^4/_{10}$ ℔ Wasser zum Sieden oder 185 ℔ auf 37° erhitzen, oder 12 ℔ Wasser bei 37° in Dampf verwandlen.

Wenn wir nun annehmen, dafs die Ausdünstung durch Haut und Lunge in 24 Stunden 48 Unzen (3 ℔) betrage, so bleiben, die hierzu nöthige Wärmemenge abgezogen, 162093 Grad Wärme, welche durch Strahlung, durch Erwärmung der ausgeathmeten Luft, durch Faeces und Urin aus dem Körper treten.

Es ist in dieser Rechnung die durch den verbrennenden Wasserstoff, durch seinen Uebergang in Wasser erzeugte Wärmemenge nicht in Anschlag gebracht. Man mufs sich nur erinnern, dafs die specifische Wärme der Knochen, des Fettes, der Substanz der Organe weit geringer ist, als die des Wassers, dafs sie also, um auf 37° erwärmt zu werden, weit weniger Wärme bedürfen, als ein gleiches Gewicht Wasser, und es kann kein Zweifel seyn, dafs, alle diese Verhältnisse mit in Rechnung gezogen, die durch den Verbrennungsprocefs erzeugte Wärme

Digitized by

vollkommen hinreicht, um die constante Temperatur des Körpers und die Verdunstung zu erklären.

Alle Versuche der Physiker, über die Sauerstoffmenge, die ein Thier in einer gegebenen Zeit verzehrt, so wie die Schlüsse, die man daraus auf die Entstehung der animalischen Wärme gezogen hat, sind völlig bedeutungslos, denn diese Sauerstoffmengen wechseln, nach der Temperatur der Luft, nach dem Zustand der Bewegung, Arbeit und Anstrengung, sie ändert sich nach der Menge und Qualität der genossenen Nahrung, mit der mehr oder weniger warmen Kleidung, nach der Zeit, in welcher die Speise verzehrt wurde. Die Gefangenen in dem Zuchthaus (Arbeitshaus) zu Marienschlofs verzehren nicht über 21 Loth Kohlenstoff, die in dem Arresthaus zu Giefsen, denen alle Bewegung mangelt, nicht über 19 Loth, und in einer mir bekannten Haushaltung verzehrten 9 Personen (4 Kinder, 5 Erwachsene) durchschnittlich nicht über 17 Loth Kohlenstoff*). Annäherungsweise kann angenommen werden, dafs die aufgenommenen Sauerstoffmengen, sich wie diese Zahlen verhalten, allein durch Fleisch, Wein und Fettgenufs, ändern sich diese Verhältnisse in Folge des ausgetretenen Wasserstoffs dieser Nahrungsmittel, der in seiner Verwandlung in Wasser bei gleichem Gewichte eine weit gröfsere Wärmemenge hervorbringt.

Die Versuche über die Bestimmung der Wärmemenge, die sich für einen gegebenen Sauerstoffverbrauch aus einem Thier entwickelt, sind nicht minder bedeutungslos. Man hat Thiere in geschlossenen, mit kaltem Wasser umgebenen Räumen athmen lassen, die Wärmezunahme der Umgebung durch den Thermometer gemessen und die Menge des verschwundenen Sauerstoffgases, so wie die erzeugte Kohlensäure, durch die Analyse der

---

*) In dieser Haushaltung wurden im Monat verbraucht 151 Pf. Schwarzbrod, 70 Pf. Weisbrod, 132 Pf. Fleisch, 18 Pf. Zucker, 15,9 Pf. Butter, 57 Maas Milch, der Kohlenstoff der Gemüse und Kartoffeln, des Wildprets, Geflügels und Weins für die Excremente angeschlagen.

Digitized by Google

ein- und ausgetretenen Luft bestimmt. In diesen Versuchen hat man gefunden, dafs das Thier mehr Wärme verlor, als dem verzehrten Sauerstoff entsprach, und zwar $^1/_{10}$ mehr, und wenn man dem Thiere die Luftröhre zugebunden haben würde, so wäre das merkwürdige Verhältnifs eingetreten, dafs das umgebende Wasser durch das erkaltende Thier Wärme empfangen hätte, ohne allen Verbrauch von Sauerstoff. Die Temperatur des Thiers war 38°, die des umgebenden Wassers in den Versuchen von Despretz 8,5°. Diese Versuche beweisen also, dafs bei einer grofsen Differenz der Temperatur des Körpers und der der Umgebung, beim Mangel aller Bewegung, mehr Wärme entweicht, als dem eingeathmeten Sauerstoff entspricht, als wie in gleichen Zeiten bei freier ungehinderter Bewegung produzirt wird. Dieser Zustand tritt bei Menschen und Thieren zu gewissen Jahreszeiten ein, und wir sagen in diesem Fall, dafs wir frieren. Es ist klar, dafs wenn wir einen Menschen mit einem metallischen Kleide umgeben, so wird der Wärmeverlust, wenn wir ihm Hände und Füfse binden, bei gleichem Sauerstoffverbrauch weit gröfser seyn, als wenn wir ihn in Pelz und Wolle stecken, ja wir finden sogar, dafs er in dem letzteren Fall anfängt zu schwitzen, dafs warmes Wasser quellenweise aus den feinen Schweislöchern seiner Haut tritt.

Wenn man hinzunimmt, dafs ganz bestimmte Beobachtungen vorliegen, wo Thiere, die gebunden in einer unnatürlichen Stellung, z. B. auf dem Rücken liegend, athmeten, dafs die Temperatur ihres Körpers, durch den Thermometer mefsbar abnimmt, so kann man wohl schwerlich über die Schlüsse, die man aus diesen Versuchen gezogen hat, nicht im Zweifel seyn.

Diese Schlüsse haben für die Meinung, dafs eine andere unbekannte Quelle der Wärme in dem thierischen Körper existire, nicht den allergeringsten Werth.

Ueber die hydraulischen Kalke, die Cemente und künstlischen Steine, nebst Betrachtungen über die Bildung von Kalksilicaten und auf nassem Wege entstandener Mineralien;

von *Friedr. Kuhlmann**).

In einer früheren Abhandlung **), die eine Fortsetzung meiner älteren Untersuchungen über die Salpeterbildung ausmacht, habe ich die Resultate vorgelegt, zu welchen ich durch aufmerksame Prüfung der Mauerausblühungen, ihres Ursprungs und der Umstände, welche dazu beitragen, gelangt bin. Meine Forschungen über diesen Gegenstand haben die Gegenwart von Kali- oder Natronsalzen in den meisten Kalksteinen verschiedener geologischer Epochen dargethan. Ich habe gezeigt, wie man sich Rechenschaft geben kann von der Ausblühung von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, sowie von der Ausschwitzung von kohlensaurem Kali und Chlorkalium oder Chlornatrium, die sich häufig in sehr sichtbarer Weise an der Oberfläche von Mauern, bald nach ihrer Erbauung, erzeugen.

Eine Eigenthümlichkeit, welche meine Aufmerksamkeit in Anspruch nahm, ist die, dafs die alkalischen Salze im Allgemeinen durch das Auswaschen der hydraulischen Kalke in gröfserer Menge erhalten wurden, als durch das der fetten Kalke, und dafs die hydraulischen Cemente durchschnittlich sehr damit beladen sind.

Ich habe Versuche angestellt mit dem Cement von Poully, von Vassy-les-Avallon und von Boulogne, ferner mit dem aus Kalksilikaten dargestellten Cement, die man an den Ufern der

---

*) Man vergleiche hiermit auch die Abhandlungen von Fuchs im Dingl. polytechnischen Journ. Bd. XLIX. S. 271 u. Bd. XVII. p. 465.
Die Red.

**) Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 42.

Digitized by Google

Themse, in der Nähe von London findet, und alle haben mir beträchtliche Quantitäten von Kali gegeben.

Diese Beobachtungen schienen mir der Beachtung werth zu seyn: Ueben die Kali- und Natronsalze irgend einen Einfluſs auf die Eigenschaften des Kalks aus? Kann ihre Gegenwart in den Kalksteinen auf die Bildung der Kalksilicate einiges Licht werfen? Diefs sind die Fragen, welche ich mir gestellt habe, und deren Lösung ich eine neue Reihe von Untersuchungen widmete, wovon ich hier eine Uebersicht geben will.

Künstliche hydraulische Kalke auf trockenem Weg. — Ich habe gefunden, dafs wenn auch der Kalk sich bei der Calcination direct mit der Kieselerde verbinden kann, wenn ihm diese letztere in Hydratzustande dargeboten ist, diese Verbindung doch beträchtlich erleichtert wird durch den Zusatz von etwas Kali oder Natron, oder der Salze dieser Basen, die fähig sind, sich unter den Umständen, bei denen die Calcination statt findet, in Silicate überzugehen. Zur Umwandlung einer grofsen Quantität von kohlensaurem Kalk in Silicat ist es nicht nothwendig, dem Gemenge von Kreide oder Kalk und Thon eine grofse Quantität Alkali zuzusetzen, denn die Rolle des letzteren scheint nur darin zu bestehen, den successiven Uebertritt der Kieselerde an den Kalk zu erleichtern.

Künstliche hydraulische Kalke auf nassem Weg. — Ich habe die Möglichkeit bestätigt, hydraulische Kalke und Cemente auf nassem Wege zu bereiten, indem man hierzu die Kieselerde oder Thonerde mittelst Kali oder Natron in Wasser aufgelöst anwendet. Es bilden sich so in Berührung mit dem Kalke Silicate und Aluminate, die sich in Wasser nicht aufschlämmen, und welche alle Eigenschaften, wie auch die Zusammensetzung der natürlichen hydraulischen Kalke besitzen. Ohne Zweifel kommt hier die erwähnte fortdauernde Umwandlungsweise nicht in Betracht, auch wird eine gröfsere Quantität Alkali nothwendig. Der Mörtel wird aber hydraulisch gemacht nach Willkühr und

Digitized by Google

nur unter Umständen wo diefs nöthig ist; der Grad seiner hydraulischen Eigenschaft läfst sich aufserdem je nach dem Bedürfnifs steigern und der Mörtel kann in allen Ländern hydraulisch gemacht werden, welches auch die Natur des Kalks und der ihm beigesellten Körper sey.

Wenn diese letzteren Mörtel etwas theurer sind, so bieten sie dafür andere Vortheile dar, hinsichtlich der Schnelligkeit, mit der man sie gewinnt, und ihre Anwendung scheint mir in Ländern, wo die Pottasche nicht sehr theuer ist, von grofsem Nutzen zu werden *).

Wohlfeilere Mörtel erhalte ich, auf trockenem wie auf nassem Wege, durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun zu dem Kalk oder der Kreide. Es entsteht in diesem Falle ein Kalkaluminat, dessen Eigenschaften die Nützlichkeit eines Verfahrens zur Härtung des Gypses erklären, welches, in England eingeführt und seit einiger Zeit in Frankreich angewendet, darin zu bestehen scheint, dafs man den Gyps mit Alaun calcinirt.

Beim Glühen von Kalk oder Kreide mit 8—10 pCt. schwefelsaurem Eisen- oder Manganoxydul erhält man auch eine Masse, welche die Eigenschaften der hydraulischen Kalke besitzt; die damit verfertigten Mörtel behalten aber nur in der Feuchtigkeit Consistenz.

Das Kali mufs dem Natron bei der Fabrikation von Silicat vorgezogen werden, weil das kohlensaure Kali nicht wie das Natronsalz an den der Luft ausgesetzten Theilen der Constructionen krystallinische Efflorescenzen bildet; für die im Wasser

---

*) Es wird auch möglich seyn, die Mörtel nur an den äufseren Theilen der Wasserbauten hydraulich zu machen; bei Ausführung von Mauerarbeiten mit fettem Kalk und Benetzen der äufseren Theile mit der Auflösung von kieselsaurem Alkali wird man eine für das Wasser wenig durchdringliche Hülle erhalten, welche den inneren Theilen gestattet mit der Zeit fest zu werden.

befindlichen Theile ist dieser Vorzug nicht gültig, er mufs im Gegentheil dem Natron zugeschrieben werden, da es, aufser seines niedrigen Preises, eine gröfsere Quantität Kieselerde auflöst, insofern seine Sättigungscapacität gröfser ist, als die des Kali's.

Ohne in weitere Einzelnheiten einzugehen über die zahlreichen Versuche, welche meiner Ansicht über die Bildung der hydraulischen Kalke zur Stütze dienen, erwähne ich nur, dafs man durch Zusatz von Kali oder Natron zu den natürlichen hydraulischen Kalken oder Cementen ihre hydraulischen Eigenschaften vermehrt, was den Einflufs der Alkalien bei der Bildung dieser Kalke klar an den Tag legt. So erhält man mit dem etwas hydraulischen Kalk von Tournai einen Kalk, der in hohem Grad die Eigenschaft besitzt, unter Wasser zu erhärten, wenn man ihn mit 5—8 pCt. käuflicher Pottasche calcinirt. Ich habe auch die Wirksamkeit des Kali's bei den Cementen von London (römisches Cement), den Cementen von Avallon, von Pouilly und von Boulogne bestätigt.

Ich habe nun noch anzuführen, dafs nur die Erfahrung allein definitiv über den Werth dieser Anwendungen entscheiden kann; bei der Beurtheilung der Qualität der Mörtel ist die Erfahrung, und zwar nicht die von einigen Wochen, sondern von ganzen Jahren, unerläfslich.

Es mufs die Einwirkung des Frosts, die der Ausblühungen, der Salpeterbildung und alle mehr oder weniger zerstörende Ursachen mit in Betracht gezogen werden.

Obwohl ich in der Theorie der Bildung der hydraulischen Kalke ein neues Agens influiren lasse, so halte ich dennoch die Principien für unbestreitbar, welche die so merkwürdigen Arbeiten von Vicat geleitet haben, und die dem Namen dieses geschickten Ingenieur's für immer Ehre machen.

Cemente auf nassem Wege. — Es schien mir, dafs die alkalischen Silicate noch ausgedehnterer und nicht weniger wich-

Digitized by Google

tigen Anwendungen fähig wären. Ich habe gefunden, dafs wenn man, selbst in der Kälte, Kreide mit einer Auflösung dieser Silicate in Berührung bringt, ein gewisser Austausch der Säuren zwischen den beiden Salzen vor sich geht, und dafs ein Theil der Kreide sich in Kalksilicat umwandelt, während eine entsprechende Quantität kohlensaures Kali entsteht. Wenn Kreidepulver auf diese Art partiell in Kalksilicat übergegangen ist, so erhärtet die hieraus entstehende Masse nach und nach und erlangt eine ebenso grofse und selbst gröfsere Festigkeit als die besten hydraulischen Cemente. Es entsteht ein wahrer künstlicher Stein, der, mit hinreichend Silicat und als ziemlich flüssiger Teig bereitet, die Eigenschaft besitzt, mit grofser Kraft an den Körpern zu adhäriren, an deren Oberfläche er applicirt wird. Das Kali- und Natronsilicat kann so zur Bereitung von, den Cementen analogen, Kitten dienen, ohne dafs es nothwendig ist, die Kreide der Calcination zu unterwerfen. Diese Kitte scheinen mir, unter gewissen Umständen, zur Restauration öffentlicher Denkmäler, zur Fabrication gewisser Simswerke u. s. w. anwendbar.

Künstliche Steine mit Kreide. — Wenn man die Kreide, statt in Pulverform, als natürlichen oder künstlichen hinreichend consistenten Teig mit den alkalischen Silicaten in Berührung bringt, so findet ebenfalls Aufnahme von Kieselerde, in Verhältnissen, die man nach Willkühr ändern kann, statt; die Steine nehmen an Gewicht zu, erhalten ein polirtes Ansehen, ein dichtes Korn und eine mehr oder weniger gelbliche Farbe, jenachdem sie mehr oder weniger Eisen enthalten.

Das Eintauchen kann in der Kälte oder in der Wärme stattfinden; ein mehrtägiges Aussetzen an die Luft reicht alsdann hin, um die Kreide in ein Kalksilicat umzuwandeln, welches so hart ist, dafs es einige Marmorarten ritzt und dessen Härte nach und nach an der Luft zunimmt. Drei bis vier Procent aufgenommener Kieselerde geben der Kreide schon eine sehr bedeutende Härte.

Digitized by Google

Die so dargestellten Steine sind einer Politur fähig; die anfangs oberflächliche Erhärtung dringt nach und nach bis in die Mitte ein, vorausgesetzt, dafs der Stein hinreichend porös ist. Ich habe auf diese Weise Steine dargestellt, welche ziemlich gleichförmig durchdrungen waren, obschon sie mehr als 5 Centimeter dick waren. Im Allgemeinen erhärten aber die feinkörnigen Kreidearten nur an der Oberfläche stark, weil die Luft nicht bis in die Mitte eindringen kann.

Bei diesen letzteren Steinen bildet sich aber, wenn die erhärtete Oberfläche durch Reiben hinweggenommen wird, eine andere kieselhaltige, harte Steinschichte. An feuchter Luft geht diese Erhärtung besser vor sich, als an trockener.

Die so zubereiteten Kreiden scheinen mir, hinsichtlich ihrer Härte, ihres feinen und gleichförmigen Korns mit grofsem Vortheil zu Sculptur-Arbeiten und verschiedenen Verzierungen anwendbar zu seyn, denn wenn die Verkieselung (Silicalisation) mit ganz trockenen Kalksteinen vorgenommen wird, was zur Erlangung guter Resultate wesentlich ist, so verändern sich die Oberflächen durchaus nicht.

Ich habe Versuche über die Anwendung der Steine zum Steindruck angestellt, und meine ersten Resultate versprachen einen vollkommenen Erfolg. Es ist nothwendig, die Oberflächen, nachdem sie zugerichtet und abgerieben sind, an der Luft gehörig trocken werden zu lassen; man mufs ferner hierzu Kreide von sehr dichtem und gleichförmigem Korn wählen, denn die natürlichen Kreiden sind immer nach allen Richtungen mit Adern von kieselsaurem Kalk oder krystallisirtem kohlensaurem Kalk durchzogen. Diese Adern werden bei der Kieselung sichtbar, so dafs es nach diesen Operationen leicht ist, die Kreide gleichsam anatomisch zu untersuchen, was nicht ohne einiges wissenschaftliche Interesse ist.

Meine Methode, die weichen Kalksteine in Kieselkalksteine umzuwandeln, scheint mir für die Baukunst von grofsem Vortheil

zu seyn. Es lassen sich, zu nicht sehr hohen Preisen, durch Feuchtigkeit unveränderliche und sehr harte Bekleidungen verfertigen und in vielen Fällen wird ein Ueberstreichen mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali hinreichend seyn, um alte mit Mörtel und weichen Kalksteinen erbaute Monumente vor gänzlicher Zerstörung zu schützen. Dieses Ueberstreichen wäre allgemein in den Gegenden anwendbar, wo, wie in der Champagne, die Kreide fast das einzige zu Bauten anwendbare Material bildet.

Es drängt sich natürlich die Frage auf, was aus dem Kali oder dem kohlensauren Kali wird, ob nicht Grund vorhanden ist, eine Veränderung der mit Kieselerde durchdrungenen Steine durch die Wirkung der Salpeterbildung zu fürchten. Es kann hierüber, wie bei den hydraulischen Kalken, nur allein die Erfahrung entscheiden; ich erwähne jedoch, dafs an der Oberfläche von mit kieselsaurem Natron durchdrungener Kreide sich reichliche Krystallisationen von kohlensaurem Natron bildeten und dafs der Stein sich in keiner Weise veränderte, sobald er hart geworden war. Ich habe meine Methode der Kieselung (silicalisation oder silicification) auf kohlensauren Baryt, Strontian, Bittererde und Bleioxyd ausgedehnt; es findet derselbe Procefs statt und man erhält analoge Producte.

Bleiweifs gab sehr harte und politurfähige Massen, sowohl das durch Anreiben oder Austrocknen festgeballte Schieferweifs, als auch das mit einer Auflösung von kieselsaurem Kali angerührte Bleiweifs. Nach dem letzteren Verfahren kann man sehr schöne geformte Gegenstände darstellen.

Kieselung des Gypses. — Auch der Gyps war Gegenstand meiner Untersuchungen; die Ueberführung desselben in Silicat geht noch rascher und vollkommener vor sich, als die der Kreide. Der krystallisirte schwefelsaure Kalk wird nur an der Oberfläche zersetzt, sind aber die Krystalle gröblich gepulvert, so findet die Umwandlung in eine weifse, halbdurchsichtige Gallerte schon in der Kälte statt. In Berührung mit einer Auflösung von kie-

Digitized by Google

selsaurem Kali erlangt der geformte Gyps bedeutende Härte und ein auffallend glattes Ansehen. Wenn aber die Umwandlung zu schnell ging, so ist sie nur oberflächlich und der gekieselte Theil springt, nach mehrtägigem Aussetzen an die Luft und löst sich leicht ab. Es ist defshalb nothwendig, den Gyps durch zwischengelagerte Materien poröser zu machen, wie durch Kreide, Talk, feinen Sand u. s. w. oder besser noch den Gyps mit dem flüssigen Silicat selbst anzurühren und die Kieselung alsdann durch Eintauchen zu vervollständigen.

Künstliche manganhaltige Steine. — Mangansaures Kali übt auf Kreide und Gyps eine sehr merkwürdige Einwirkung aus; nach verschiedenen, auf einander folgenden Farbenveränderungen, die von der Zersetzung der Mangansäure herrühren, bleibt die Kreide mit einer grofsen Quantität Manganoxyd imprägnirt und nimmt an der Luft eine beträchtliche Härte an. Ein Theil des Manganoxyds verbreitet sich an der Oberfläche der Steine baumartig, ähnlich wie man diefs an den natürlichen Steinen bemerkt. Dieselbe Wirkung tritt bei dem geformten Gyps ein, da aber die Erhärtung ebenfalls nur oberflächlich ist, so ist begreiflich, dafs zur Erlangung eines gleichförmigen Products der Gyps mit dem mangansaurem Kali angerührt werden mufs.

Verbindung des Kalks mit verschiedenen Oxyden. — In Hinsicht der verschiedenen von theoretischem Gesichtspunkt aus erhobenen Fragen habe ich die Verwandtschaft des Kalks zu den Säuren, wie Kieselsäure, oder zu den die Rolle einer Säure spielenden Oxyden erforscht und gefunden, dafs diese Verwandtschaft mächtig genug ist, um die alkalischen Auflösungen dieser Oxyde oder Säuren zu zersetzen.

So entzieht der Kalk das Kupferoxyd einer ammoniakalischen Auflösung des letzteren und in diesem Verhalten, in dieser Bildung von Kupferoxydkalk glaubte ich den Schlüssel zu der bis jetzt noch dunkeln Theorie der Fabrication des Mineralblaus (cendres bleues) zu finden.

Digitized by Google

Thonerdekali wird durch Kalk nur unvollkommen zersetzt. Mit gelöschtem Kalk und schwefelsaurer Thonerde oder anderen aufgelösten schwefelsauren Metalloxydsalzen erhielt ich bisweilen sehr harte Massen, die ihrer verschiedenen Farben wegen, zu Stuckarbeiten anwendbar zu seyn scheinen.

Einwirkung löslicher Salze auf unlösliche. — Das Verhalten der kieselsauren Alkalien gegen Kreide oder Gyps ist, sofern eine partielle Zersetzung eintritt, keine isolirte Thatsache; dieses Verhalten beruht auf einem allgemeinen Gesetz, das nur eine Ausdehnung der Berthollet'schen Gesetze ist und welches von der Einwirkung der Salze, von verschiedener Löslichkeit, der in Wasser oder in den reagirenden Auflösungen sogenannten unlöslichen Salze auf einander Rechenschaft geben soll. Ich habe so bestätigt gefunden, dafs *allemal, wenn man ein unlösliches Salz mit der Auflösung eines Salzes in Berührung bringt, dessen Säure mit der Basis des unlöslichen Salzes ein noch unlöslicheres Salz bilden kann, Austausch stattfindet, aber meistens ist dieser Austausch nur partiell.* Bei Anwendung dieses Gesetzes habe ich nicht nur Kreide, Gyps, kohlensauren Baryt, Strontian und Bittererde gekieselt, sondern auch phosphorsauren Kalk, kohlensaures und chromsaures Bleioxyd u. s. w. Bringt man, nach dem holländischen Verfahren oder durch Zersetzung eines basischen Bleioxydsalzes mittelst Kohlensäure bereitetes, Bleiweifs in Berührung mit einer Auflösung von chromsaurem Kali, so findet, selbst in der Kälte, eine reichliche Bildung von chromsaurem Bleioxyd statt. Gut gewaschenes kohlensaures Bleioxyd und saures chromsaures Kali erzeugen bei ihrer Berührung doppelt kohlensaures Kali, welches in der Wärme Kohlensäure verliert, und chromsaures Bleioxyd; die Flüssigkeit wird alkalisch. Man erhält nach diesem Verfahren ein Chromgelb von herrlicher Farbe, wenn man die Einwirkung bei dem Zeitpunkt hemmt, wo die Flüssigkeit noch nicht zu sehr alkalisch

Digitized by Google

geworden ist, denn in letzterem Fall giebt das Kali nur schwierig die Chromsäure an das Bleioxyd ab.

Als Beispiele für das oben ausgesprochene Gesetz reicht es hin anzuführen, dafs das kohlensaure Kali den Gyps in kohlensauren Kalk verwandelt, dafs chromsaures Kali den kohlensauren Kalk theilweise in chromsauren Kalk zersetzt, und dafs kieselsaures Kali mit chromsaurem Kalk eine gewisse Menge kieselsauren Kalk bildet. Es ist zwar wahr, dafs diese Zersetzungen bei weitem nicht vollständig sind und es kann seyn, dafs in vielen Fällen Doppelsalze entstehen.

Entstehung natürlicher Kalksilicate. — Die Natur scheint sich oft analoger Transformationen zu bedienen, wie die, welche ich zur Fabrication künstlicher Steine anwende. Es läfst sich aus meinen Versuchen schliefsen, dafs der kieselsaure Kalk, welcher die Kreiden begleitet, nur von einer Infiltration einer wässrigen Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron herrührt. Die Gegenwart von etwas Kali, welches ich in der Kreide gefunden habe, die Bildung der Adern von kieselsaurem Kalk, von welchen die Kreiden oft nach allen Richtungen durchzogen sind, geben dieser Ansicht grofses Gewicht.

Mit Manganoxyd imprägnirte Kalksteine, die ähnliche baumförmige Ausbreitungen zeigen, wie die mit einer Auflösung von mangansaurem Kali getränkten Kreiden, sind nicht selten und die Aehnlichkeit ist auffallend. In der Umgegend von Nontron Confalens und Perpignan findet man Thonmergel, die, obschon weich und leicht mit dem Nagel ritzbar, beim Herausnehmen aus dem Steinbruch, an der Luft doch hart genug werden, um eine schöne Politur anzunehmen. In diesen Steinen fand ich Kali.

Ursachen der Erhärtung der künstlichen Steine. — Es bleibt nun noch zu entscheiden übrig, welchen Einflufs die Luft bei dem Hartwerden der künstlichen Steine hat. Es ist klar, dafs der, im Moment seiner Bildung gallertartige, kieselsaure Kalk,

Digitized by

die mit diesem Silicat getränkte Kreide, nur durch das succesive Schwinden Härte erfangen kann, welche dieses Silicat durch Austrocknung oder durch eine innigere Verbindung erreichen mufs. Ist aber diese Ursache, welche die Eigenschaften der Kreiden im Allgemeinen, bei längerer Berührung mit der Luft zu erhärten, hinreichend erklärt, die einzige, welche das Hartwerden der künstlich gekieselten Kreiden bedingt? — Kreidekugeln von demselben Durchmesser und Ursprung und unter gleichen Bedingungen gekieselt, wurden, beim Herausnehmen aus der Auflösung des kieselsauren Kali's, die eine an die freie Luft, die andre unter eine Glocke mit Aetzkalk gebracht, welche den Zutritt der äufseren Luft ganz abschlofs; nach 4 Tagen war die an der Luft gelegene Kugel merklich härter, als die unter der Glocke befindliche.

Aus dieser Thatsache glaube ich schliefsen zu können, dafs die Kohlensäure der Luft zur Erhärtung der künstlichen Silicate beiträgt; ich überzeugte mich hiervon leicht, indem ich frisch mit Silicat getränkte Kreide mit Kohlensäure in Berührung brachte, wo diese in grofser Menge absorbirt wurde.

Ich fand bald, dafs diese Kohlensäureabsorption durch das von der porösen Kreide zurückgehaltene kieselsaure Kali bedingt ist, welches, in kohlensaures Salz übergehend, in der Kalkmasse einen Absatz von Kieselerde bedingt, die durch ihr Schwinden zur gröfseren Erhärtung mächtig beiträgt.

Setzt man eine Auflösung von kieselsaurem Kali der Luft aus, so erstarrt sie langsam und bildet nach Verlauf von 14 Tagen eine durchsichtige Gallerte, die nach und nach sich zusammenzieht und sehr hart wird. Das Kali geht, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, in kohlensaures Salz über; die so erhaltene Kieselerde ist nach mehreren Monaten hart genug, um Glas zu ritzen.

Die Resultate dieser Versuche zeigen zur Genüge, dafs bei der Bereitung der erwähnten künstlichen Steine, neben dem

Digitized by Google

Austausch der Säuren durch die Berührung des kieselsauren Kali's mit dem kohlensauren Kalk, auch eine langsame Zersetzung des kieselsauren Kali's durch die Kohlensäure stattfindet. Nimmt man zu den künstlichen Steinen Thonerdekali, so hat der Luftzutritt einen analogen Erfolg; die durch die Kohlensäure gefällte Thonerde erlangt ebenfalls eine bedeutende Härte.

Entstehung Kieselerde- und Thonerdehaltiger Felsen. — Dieses merkwürdige Verhalten führt uns dahin, nicht allein alle Infiltrationen und selbst Krystallisationen von Kieselerde in Kalkfelsen, sondern auch die Entstehung zahlloser Kieselerde- und Thonerdehaltiger natürlicher Gebilde analogen Reactionen zuzuschreiben. Man mufs annehmen, dafs die Achate, das versteinerte Holz und andere Kieselinfiltrationen den nämlichen Ursprung haben; dafs sie ihre Entstehung der langsamen Zersetzung von flüssigem kieselsaurem Alkali durch Kohlensäure verdanken.

Es ist diefs eine Frage von so hoher Wichtigkeit für die Wissenschaft und sie wird ein so lebhaftes Licht über die Naturgeschichte der Erde verbreiten, dafs man ihrer Verfolgung nicht zu viel Aufmerksamkeit schenken kann. Ich kann zur Stütze meiner Ansicht, wenn auch nicht genügende und hinreichend zahlreiche Beweise, doch wenigstens Andeutungen vorlegen, so dafs sie sicher der Gegenstand fernerer Untersuchungen von Seiten der Geologen werden wird. Einer der wichtigsten Punkte schien mir die Nachweisung irgend eines Restes von Kali oder Natron in den natürlichen Kieselgebilden zu seyn. Diese Nachweisung gelang mir bei dem Feuerstein in der Kreide. Nach dem Glühen und Pulvern ertheilt er dem destillirten Wasser eine entschiedene alkalische Reaction mit. Ich vermuthete diefs schon insofern, als der kieselsaure Kalk und die Kreide, womit die Kieselnieren oft umgeben sind, selbst schwach alkalisch reagiren. Ich habe ferner die Gegenwart einer kleinen Quantität von freiem oder kohlensaurem Alkali in dem Kieselerdehydrat oder dem Opal von Castello monte, in einem weifsen,

Digitized by

aus Thonerdehaltiger Kieselerde bestehenden Gebilde, welches weich anzufühlen, vom Wasser unbenetzbar ist, und das in der Kreide an den Ufern des Kanals von Briare bei Montargis gefunden wurde, ferner in der rothen salbenartigen Materie von Conflans (Charente) u. s. w. nachgewiesen.

Bei der Bildung der meisten Kieselerde- und Thonerdehaltigen Felsen waren also Kali und Natron vorhanden; meine Versuche scheinen mir hier keinen Zweifel zu lassen und bald wird eine sachgemäfse und allgemein angenommene Theorie der Entstehung dieser Gesteine auf nassem Wege, mehr oder weniger gewagte Hypothesen und vage Ideen ersetzen. Schon lange mufsten die Kieselerdeablagerungen einiger Mineralwässer, namentlich die des Montd'or, des Geyser's auf Island, das Vorhandenseyn von etwas aufgelöster Kieselerde in vielen Wässern, selbst in dem der Flüsse, besonders aber der Springquellen, auf eine Erklärung deuten, die mit der meinigen, auf folgenden Sätzen beruhenden, conform ist:

1) Bei der Zersetzung von kohlensauren Erden durch kieselsaures Kali oder Natron entstehen kieselsaure Erden, welche durch die langsame Einwirkung von mit Kohlensäure beladenem Wasser oder von doppeltkohlensauren Alkalien in einigen Fällen den Kalk- oder Magnesia-Bestandtheil verlieren.

2) Kieselerde- oder Thonerdehaltige Gebilde entstehen direct bei langsamer Zersetzung von wässrigen kieselsauren Alkalien durch die Kohlensäure der Luft.

Spätere Untersuchungen werden entscheiden, ob es mir gelungen ist, die Geologie in diesem so wichtigen Punkte um einen Schritt vorwärts zu bringen. Ich habe bei meinen Versuchen ferner gefunden, dafs das mangansaure Alkali eine dem kieselsauren oder Thonerde-Alkali analoge Rolle spielt; auch hier hat die Kohlensäure Einflufs auf die Zersetzung dieses Salzes. Es läfst sich aus dieser Analogie auf einen ähnlichen Ursprung vieler manganhaltiger Gesteine schliefsen. Die Analo-

Digitized by Google

gie schien mir noch auffallender, als ich bei mehreren Versuchen mit krystallisirtem Braunstein fand, dafs diese Oxyde an destillirtes Wasser eine kleine Quantität Kali abgeben; wir wissen nun, dafs es eine dem mangansauren Kali entsprechende Verbindung giebt, in welchem das Eisenoxyd die Rolle der Säure spielt; es ist demnach nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob die Theorie über die Zersetzung der Eisenchloride durch Wasser die einzige Erklärungsweise der Bildung des Rotheisenerzes ist und ob die Entstehung dieses natürlichen Oxyds sich nicht an den obenerwähnten ähnliche Reactionen knüpft.

Eine erste Andeutung zu Gunsten dieser Ansicht liegt schon darin, dafs ich in dem Rotheisenerz von Elba und anderer Vorkommen die Gegenwart von etwas Alkali nachwies. Kali oder Natron scheinen bei den meisten Bildungen auf nassem Wege thätig gewesen zu seyn, weshalb es gut wäre die Gegenwart dieser Alkalien in allen Mineralien und namentlich in denjenigen Metallen angehörenden, deren Oxyde als Säure functioniren können, aufzusuchen. Es wird alsdann nicht schwer seyn, sich von der Entstehung der Galmeye, des krystallisirten, natürlichen Zinnoxyds und selbst des sibirischen chromsauren Bleis Rechenschaft zu geben; das chromsaure Bleioxyd ist in einem Ueberschufs von chromsaurem Alkali löslich und scheidet sich nach und nach aus seiner Auflösung in krystallinischer Form ab.

Eine mächtige Stütze meiner Ansicht, hinsichtlich der Mitwirkung der reinen oder mit Schwefel verbundenen Alkalien bei der Entstehung der Gesteine, ist noch der Umstand, dafs nicht allein die porösen, compacten oder krystallisirten Kalksteine, die Dolomite und verschiedene Kieselgebilde etwas Alkali enthalten, sondern auch der Talk, Asbest, Smirgel, Smaragd, das Schwefelantimon, Schwefelmolybdän u. s. w.

Wenn wir anderseits die Mitwirkung von mit Kohlensäure verbundenem Alkali oder von freier Kohlensäure als Auflösungsmittel annehmen, so werden wir uns leicht die Entstehung com-

pacter Kalksteine, durch Infiltration von Auflösungen von kohlensaurem Kalk in überschüssiger Kohlensäure oder doppelt kohlensaurem Alkali in die Kreiden, erklären; setzen wir endlich voraus, dafs statt des kohlensauren Kalks auf dieselbe Weise die kohlensaure Bittererde in die Kreide eindringt, so haben wir die Entstehung gewisser Dolomite.

Nachtrag*).

Ich habe mit grofsem Interesse wahrgenommen, dafs Herr Prof. Wöhler meine analytischen Resultate hinsichtlich der Gegenwart von Kali und Natron in den hydraulischen Kalken Deutschlands, welche der Untersuchung unterworfen werden konnten bestätigt hat. Es ist also Grund vorhanden zu vermuthen, dafs der Einfluſs des Kali's oder Natron's bei der Bildung der hydraulischen Kalke allgemein angenommen werden wird und dafs sich daraus eine einfache Theorie über ihre Entstehungsweise und ihr Verhalten ergeben wird. Es ist bei den vorliegenden Thatsachen schwer sich des Gedankens zu entschlagen, dafs nicht die kieselhaltigen Kalksteine oder der fette, mit Thon gemengte Kalk, unter dem Einfluſs des Kali's oder Natron's und einer höheren Temperatur Doppelsilicate von Kalk oder Thonerde mit einem Alkali, sey es Kali oder Natron, bilde; dafs ferner diese den natürlichen Producten analoge Verbindungen nicht fähig seyen, sich chemisch mit Wasser zu vereinigen. Ohne gerade behaupten zu wollen, dafs in den hydraulischen Kalken Stilbit, Analcim, Mesotyp, Apophyllit vorhanden sey, halte ich es doch für naturgemäfs anzunehmen, dafs die analogen Verbindungen, welche Bestandtheile dieser Kalkarten ausmachen, ebenfalls im Hydratzustande existiren können und welche, nachdem sie bei

---

*) Aus einem Briefe an J. L.

Digitized by Google

den natürlichen Steinen durch Calcination, bei den künstlichen hydraulischen Kalken durch die Umstände ihrer Bildung, ihren Wassergehalt verloren haben, denselben bei der Mörtelbereitung wieder aufnehmen und so analog dem Gyps, sehr rasch Festigkeit erlangen *).

Die Erhärtung der Kreiden geht ohne Zweifel auf analoge Weise vor sich; ein wenig Alkali wird durch die Kieselerde, die sich mit dem Kalk vereinigt, kräftig zurückgehalten. In allen Fällen finden aber bei der Bildung der künstlichen Steine zwei wohl unterschiedene Einwirkungen statt: die erstere geht nach der Theorie der Bildung der hydraulischen Kalke vor sich; es entsteht ein Kalksilicat, das ohne Zweifel kieselsaures Kali oder Natron und Wasser zurückhält, zu gleicher Zeit werden aber die Antheile von kieselsaurem Kali, die nicht in die Verbindung eingingen oder die nicht bei Berührung mit der Kreide durch Säurenaustausch zersetzt wurden, nach und nach durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Salz verwandelt; die abgeschiedene Kieselerde bildet ein Cäment, das in kurzer Zeit bedeutende Härte erlangt. Diese letztere Einwirkung findet immer statt, wenn das in Wasser gelöste Kalisilicat der Luft ausgesetzt ist und es beruht auf diesem Verhalten seine Nutzanwendung zum Schutze des Eisens vor Oxydation, zur Vereinigung von Glas- oder Porzellanbruchstücken u. s. w. Zersetzt man Auflösungen von Kalisilicaten, -Aluminaten oder -Stannaten durch Kohlensäure und setzt die gefällten Säuren im noch etwas feuchten Zustande der Luft aus, so ziehen sie sich nach und nach zusammen, werden hart und mehr oder weniger durch-

*) Ich möchte gleichwohl aus meinen Versuchen nicht den formellen Schluss ziehen, dass der hydraulische Kalk sich nicht ohne Mitwirkung von Kali oder Natron bilden könne; es ist möglich, dass eine blosse Verbindung von Kieselerde oder Thonerde mit Kalk ebenfalls fähig ist, Wasser aufzunehmen und in den Hydratzustand übersugehen.

Digitized by

sichtig. Die bei der Fällung weifse Zinnsäure erlangte das Ansehen einer glasartigen, schwach grünlichen, ganz durchsichtigen Masse.

Herr A. Brongniart theilte mir das Resultat von seit lange angestellten Beobachtungen mit, dafs nämlich die Kieselerde eine Neigung zu haben scheine, durch Infiltration oder Versteinerung die organischen Materien zu ersetzen; so findet man oft ganz in Kieselerde verwandeltes Holz oder damit angefüllte Muschelschalen. Es ist schwierig diese Eigenthümlichkeit zu erklären; ich habe eine Erklärung versucht, der ich indessen keinen besonderen Werth beilege. Wenn man die Kieselerdeablagerung durch Zersetzung von kieselsaurem Alkali entstehen läfst, sollte man alsdann nicht annehmen können, dafs sich die Kieselerde auch vorzugsweise da absetzt, wo eine Quelle für Kohlensäure oder kohlensaures Ammoniak vorhanden ist und ist diese Quelle nicht durch die langsame Zersetzung des Holzes oder der in der Muschel eingeschlossenen thierischen Materie gegeben? Es lassen sich dieser Erklärung ohne Zweifel gewichtige Einwürfe machen, dafs nemlich die Quantität der Kohlensäure oder des kohlensauren Ammoniaks nicht zur Quantität der abgesetzten Kieselerde im Verhältnifs stehe.

Verfahren zur Gewinnung von Gallerte und Leim;

von *William Ruthay* in Aberdeen.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Jede thierische Materie, welche Gallerte enthält, ist bei diesem Verfahren anwendbar, das beste Material sind aber Hautabfälle (seroms oder serolls, wie sie im Handel genannt werden); es sind diefs die Abfälle der zur Entfernung der Haare schon

Digitized by Google

mit Kalk behandelten Häute, bevor sie dem Gerbeprocefs unterworfen werden, welche nicht so viel werth sind, dafs sie die Kosten der Umwandlung im Leder decken. Man bringt sie in weiches Wasser und läfst sie darin, bis sie anfangen in Fäulnifs überzugehen; sie werden dann durch Waschen und Stampfen mit den Händen (oder in gröfserem Maafsstabe mittelst Maschinen) so vollkommen als möglich von anhängenden Unreinigkeiten befreit und nachher in Wasser gelegt, welches mit schwefliger Säure geschwängert ist. Man nimmt auf je 112 Pfund Hautabfälle 25 Pfd. einer Säure von 1,035 spec. Gewicht. — Nach 24stündiger Maceration ist der Geruch der Säure ganz verschwunden, während das Wasser einen salzigen Geschmack angenommen hat.

Man nimmt nun die Hautabfälle heraus, wäscht sie sorgfältig, mittelst Stampfern, wie oben schon erwähnt, bringt sie wieder ebenso lang in die nämliche Quantität wässriger schwefliger Säure und wiederholt das Waschen.

Beim Oeffnen des Gefäfses, in welchem diese zweite Einweichung stattgefunden hat, ist der Geruch der Säure, wenn die Abfälle von guter, mittlerer Qualität waren, noch sehr stark bemerkbar, was ein Beweis ist, dafs die färbenden Materien hinreichend entfernt sind. Sie sind alsdann zur Umwandlung in Gallerte geeignet.

Man bringt sie zu diesem Zweck in ein hölzernes oder ein anderes passendes Gefäfs, welches zu zwei Drittel damit angefüllt wird, und giefst Wasser von 110° F. (43° C.) darauf. Das Gefäfs wird geschlossen, an einem warmen Orte 24 Stunden stehen gelassen, und nach Verlauf dieser Zeit der flüssige Theil abgezapft und durchgeseiht. Er gesteht beim Erkalten zu einer steifen, farblosen Gallerte, welche zur Umwandlung in Leim geeignet ist. Auf den Rückstand im Gefäfse giefst man eine neue Quantität Wasser, das um einige Grade wärmer ist,

Digitized by Google

läfst es eben so lang damit stehen und fährt mit dieser Behandlung so lange fort, als noch ein Rückstand vorhanden ist.

Man erhält nach diesem Verfahren eine reine, farblose Gallerte von werthvollen Eigenschaften. Sie läfst sich in verschlossenen Gefäfsen so lange man will aufbewahren; wird sie aber in der Nähe blühender Pflanzen der Luft ausgesetzt, namentlich wenn der Wind von ihrem Standorte herweht, so tritt rasch Zersetzung ein, indem in deren Folge eine reichliche Vegetation cryptogamischer Gebilde sich erzeugt.

Ueber die Löslichkeit des Fibrins und des coagulirten Albumins in Wasser.

L. Gmelin hat schon vor langer Zeit gefunden, dafs coagulirtes Albumin von Wasser von ungefähr 200° Temperatur vollständig aufgelöst wird. Er sagt in seinem Handbuch II. p. 1053: „Hart gekochtes Eiweifs, mit Wasser im Papinischen Digestor einer Hitze von nicht 200° ausgesetzt, überzieht die kupfernen Wandungen desselben mit Schwefelkupfer, und löst sich bis auf wenig ziemlich unverändertes Eiweifs völlig in Wasser auf, zu einer braungelben Flüssigkeit, welche viel in Wasser und Weingeist lösliche, osmazomartige, nebst weniger in Wasser, nicht in Weingeist löslicher Materie und ein wenig freier Säure enthält *)."

*) Bei dieser Gelegenheit kann zur Abhandlung von Fremy über die Gehirnfette nachträglich berichtigt werden, dafs derselbe im Irrthum ist, wenn er die Auffindung des Cholesterins im Hirn als eine Entdeckung von Couërbe bezeichnet. Diese Beobachtung ist schon vor 20 Jahren von L. Gmelin gemacht, und die Untersuchungen darüber in Tiedemann's Zeitschrift für Physiologie I. p. 119. publicirt worden. Wir wollen nicht blofs hierdurch die Ehre dieser Entdeckung unserm Freunde und Landsmann vindiciren, sondern

Digitized by Google

Bei Versuchen über das Albumin, die ich mit Hrn. Dr. J. Vogel angestellt habe, fanden wir, dafs diese Auflösung schon bei einer Temperatur von ungefähr 150° C. vor sich geht. Wir schlossen die Eiweifsstücke mit Wasser, und zwar mit einer verhältnifsmäfsig geringen Menge, in starke, vor der Lampe zugeschmolzene Glasröhren ein, die in dem Kasten eines Oelbads, mit der nöthigen Vorsicht wegen möglicher Explosionen, 2 bis 3 Stunden lang bis zu jener Temperatur erhitzt wurden. Bei 200° geht die Auflösung viel rascher vor sich; allein dann bemerkt man die Bildung von empyreumatischen Producten.

Nach den vorläufigen Reactionsversuchen, die wir mit dem auf diese Weise im Wasser gelösten Körper gemacht haben, sieht es aus, als ob er im Wesentlichen noch Albumin wäre, das nur seine Coagulirbarkeit verloren hat.

Fibrin aus Blut, so wie mit Wasser ausgekochte Muskelfaser, verhielten sich eben so, sie lösen sich, mit Zurücklassung eines nur unbedeutenden Rückstandes, vollständig auf. Die Lösung wurde durch Säuren stark gefällt, durch Salpetersäure selbst bei grofser Verdünnung. Der Niederschlag durch Essigsäure war in einem Ueberschufs leicht löslich.

W.

Die Ursache des Geruchs der Quitten.

Es wird auch schon Andern aufgefallen seyn, dafs der Geruch der Quitten sehr deutlich an den des Oenanthsäureäthers

---

besonders dadurch auf die in unserer Wissenschaft jetzt leider so zunehmende Vernachlässigung des Quellenstudiums, als ein Symptom von Ungründlichkeit, aufmerksam machen, die sich nicht allein die Franzosen, sondern auch oft genug unsere Landsleute zu schulden kommen lassen. Die Red.

Digitized by

erinnert. Er hat besonders in der Schaale seinen Sitz. Ich liefs die Schaalen von 40 reifen Quitten mit Wasser destilliren. Auf dem übergehenden Wasser, welches stark nach Quitten roch und schmeckte, sammelten sich Tröpfchen von einem Oel an, von dem durch abermalige Destillation des Wassers noch etwas mehr erhalten wurde. Indessen machte seine Menge im Ganzen etwa nur einen gröfsern Tropfen aus. Es hatte einen intensiven angenehmen Quittengeruch. Es wurde mit Kalilauge destillirt, bis die Flüssigkeit geruchlos geworden war. Es ging dabei ein ähnlich riechendes ätherisches Oel über. Die geruchlose Kalilösung wurde bei der Sättigung mit Schwefelsäure milchig. Beim Erwärmen schied sich ein liquides Fett ab, welches bei ungefähr + 10° fest und geruchlos, leicht schmelzbar und in Kalilauge wieder leicht löslich war, woraus es durch Säure wieder milchig abgeschieden wurde. Dieses Verhalten scheint dafür zu sprechen, dafs die Quittenschaalen wirklich Oenanthäther enthalten, was freilich noch durch Versuche mit gröfseren Mengen aufser Zweifel gesetzt werden mufs. Es wäre diefs der erste Fall von natürlichem Vorkommen einer Aetherverbindung.

W.

Ausgegeben am 15. December 1841.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLI. Bandes drittes Heft.

Die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper;

von *Justus Liebig.*

Wenn wir die Erzeugung von Kraft, die Bewegungserscheinungen mit *Nervenleben,* und den Widerstand, den Zustand des statischen Gleichgewichtes mit *vegetativem Leben* bezeichnen, so ist klar, dafs im jugendlichen Alter bei allen Thierklassen, das letztere, nämlich das vegetative Leben, das Nervenleben überwiegt.

Der Uebergang des in Bewegung befindlichen Stoffs in den Zustand der Ruhe, zeigt sich in einer Zunahme an Masse, in einem Ersatz an verbrauchtem Stoffe; die Bewegung selbst, die Krafterzeugung stellt sich dar, als ein Verbrauch an Stoff.

In dem jugendlichen Thiere ist der Verbrauch kleiner, als die Zunahme, und diesen Zustand eines intensiveren vegetativen Lebens behält das weibliche Thier bis zu einem gewissen Lebensalter unverändert bei, es erreicht nicht, wie beim männlichen Thiere, mit der Ausbildung aller Organe eine Grenze.

Das weibliche Thier ist zu gewissen Perioden des Jahrs der Fortpflanzung fähig, durch äufsere Bedingungen, Temperatur, Nahrung etc. wird das vegetative Leben in seinem Organismus gesteigert, er produzirt mehr, als er verwendet; diese Fähigkeit zeigt sich in der Fortpflanzung. Unabhängig von äufseren Be-

Digitized by

dingungen der Steigerung des vegetativen Lebens ist das Weib des Menschen, mit der Ausbildung aller seiner Organe, zu jeder Zeit der Fortpflanzung fähig, die Empfängnifs ist an keine Periode gebunden und eine wunderbare Weisheit hat in seinen Körper die Fähigkeit gelegt, bis zu einem bestimmten Lebensalter, alle Bestandtheile seiner Organe in gröfserer Menge zu erzeugen, als sie zur Reproduction der umgesetzten Gebilde erforderlich sind. Dieses Erzeugnifs enthält nachweisbar alle Elemente eines ihm gleichen Wesens, es vermehrt sich in jedem Lebensmomente, und wird, bis es Verwendung findet, periodenweise aus dem Körper abgeschieden. Mit der Befruchtung des Ei's hört diese Abscheidung auf, jeder Tropfen des mehrerzeugten Blutes formt sich zu einem der Mutter ähnlichen Organismus.

Durch Bewegung und Anstrengung wird die Menge des abgeschiedenen Blutes geringer, und bei krankhafter Unterdrückung der Menstruation, zeigt sich das vegetative Leben in einer gesteigerten Fettbildung. Wird das Gleichgewicht des vegetativen und Nervenlebens bei dem Manne gestört, wird die Intensität des letzteren, wie bei den Castraten, verringert, so zeigt sich das Uebergewicht des ersteren in einer gleichen Form, in einer Steigerung der Fettbildung.

Wenn wir festhalten, dafs die Zunahme an Masse in dem thierischen Körper, dafs die Ausbildung seiner Organe und ihrer Reproduktion aus dem Blute, d. h. aus den Bestandtheilen des Blutes geschieht, so können diejenigen Materien allein Nahrungsmittel genannt werden, welche fähig sind zu Blut zu werden. Die Untersuchung der Stoffe, die sich hierzu eignen, beschränkt sich hiernach auf die Ausmittelung der Zusammensetzung der Nahrungsmittel und ihrer Vergleichung mit der Zusammensetzung der Bestandtheile des Blutes.

Zwei Materien sind als Hauptbestandtheile des Blutes vorzüglich in Betracht zu ziehen. Die eine davon scheidet sich

Digitized by Google

augenblicklich aus dem Blute ab, sobald es aus der Circulation genommen wird. Jedermann weifs, dafs das Blut in diesem Fall gerinnt, es trennt sich in eine gelbliche Flüssigkeit, in *Blutserum*, und eine gallertartige Masse, die sich in weichen, zähen elastischen Fäden an einen Stab oder eine Ruthe anhängt, mit denen man das frische Blut, während seines Gerinnens, peitscht oder schlägt. Dieser Körper ist das *Fibrin*, Blutfaserstoff, er ist identisch in seinen Eigenschaften mit der, von allen andern Materien befreiten, Muskelfaser.

Der zweite Hauptbestandtheil des Bluts ist im Blutserum enthalten, er ertheilt dieser Flüssigkeit alle Eigenschaften des weissen Theils des Hühnerei's, indem er identisch mit diesem Bestandtheil aller Eier ist. Er gerinnt in der Hitze zu einer weifsen elastischen Masse; dieser gerinnende Bestandtheil hat den Namen *Albumin* erhalten.

Fibrin und Albumin, die Hauptbestandtheile des Blutes, enthalten im Ganzen 7 chemische Elemente, unter welche namentlich Stickstoff, Phosphor und Schwefel, so wie die Substanz der Knochen gehört. In dem Serum befinden sich Kochsalz und Salze in Auflösung, welche Kali, Natron als Basen enthalten, sie sind mit Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure verbunden. Die Blutkörperchen enthalten Fibrin und Albumin, so wie einen rothen Farbstoff, in welchem Eisen einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht. Aufser diesen enthält das Blut noch einige fette Körper in geringer Menge, die sich von den gewöhnlichen Fetten durch verschiedene Eigenschaften unterscheiden.

Die chemische Analyse hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dafs Fibrin und Albumin einerlei Elemente und zwar in dem nämlichen Gewichtsverhältnifs enthalten, in der Art also, dafs wenn man zwei Analysen, die eine von Fibrin, die andere von Albumin nebeneinander stellt, wir keinen gröfseren Unterschied in der procentischen Zusammensetzung wahrnehmen,

Digitized by Google

wie in zwei Analysen von Fibrin, oder in zwei Analysen von Albumin.

In beiden Blutbestandtheilen sind offenbar, dieſs zeigt ihr verschiedener Zustand, die Elemente auf verschiedene Weise geordnet, allein ihrer Zusammensetzung nach sind sie identisch.

Dieser Schluſs ist neuerdings aufs schönste dadurch bestätigt worden, daſs es einem ausgezeichneten Physiologen gelang, Fibrin in den Zustand von Albumin künstlich überzuführen, ihm also die Löslichkeit und Gerinnbarkeit zu geben, die das Eiweiſs characterisirt.

Neben der gleichen Zusammensetzung haben sie noch die chemische Eigenschaft miteinander gemein, daſs sie sich beide in starker Salzsäure zu einer intensiv indigblauen Flüssigkeit lösen, welche gegen alle Materien, die man damit zusammenbringt, ein ganz gleiches Verhalten zeigt.

Albumin und Fibrin können beide in dem Ernährungsprocesse zu Muskelfaser werden, und Muskelfaser kann rückwärts wieder in Blut übergehen. Dieser Uebergang ist von den Physiologen längst aufser allen Zweifel gestellt und die Chemie hat also nur nachgewiesen, daſs die Metamorphose rückwärts und vorwärts erfolgen kann, kraft einer einwirkenden Thätigkeit, ohne Zuhülfenahme eines dritten Körpers oder seiner Bestandtheile, ohne daſs also ein fremdes Element aufgenommen zu werden oder ein in Verbindung vorhandenes auszutreten braucht.

Wenn wir nun die Zusammensetzung aller Gebilde mit der des Fibrins und Albumins im Blute vergleichen, so ergeben sich folgende Beziehungen.

Alle Theile des Thierkörpers, die eine bestimmte Form besitzen, welche Bestandtheile von Organen sind, enthalten Stickstoff. Kein Theil oder Bestandtheil eines Organs, welches Bewegung und Leben besitzt, ist frei von Stickstoff, alle enthalten Kohlenstoff und die Elemente des Wassers, wiewohl diese letzteren *nie* in dem Verhältniſs, wie im Wasser.

Digitized by Google

Die Hauptbestandtheile des Blutes enthalten nahe an 17 pCt. Stickstoff, kein Theil eines Organs enthält weniger, wie siebzehn Procent Stickstoff.

Die entscheidendsten Versuche und Beobachtungen haben bewiesen, dafs der thierische Organismus durchaus unfähig ist, ein chemisches Element, Kohlenstoff oder Stickstoff, aus andern Materien, in denen diese Körper fehlen, hervorzubringen und es ist hiernach einleuchtend, dafs alle Nahrungsmittel, die zur Blutbildung oder zur Bildung von Zellen, Membranen, Haut, Haaren, Muskelfaser dienen sollen, eine gewisse Portion Stickstoff enthalten müssen, eben weil dieser einen Bestandtheil der genannten Organe ausmacht, diese aus andern Elementen, die man ihnen darbietet, keinen Stickstoff erzeugen können und weil kein Stickstoff aus der Atmosphäre in dem Lebensprocefs verwendet wird.

Der thierische Körper enthält in der Nerven- und Gehirnsubstanz eine grofse Menge Albumin und aufser diesem zwei eigenthümliche fette Säuren, die sich von allen andern Fetten durch einen Gehalt von Phosphor (-säure?) unterscheiden. Eins dieser Fette enthält Stickstoff.

Wasser und Fett machen zuletzt die stickstofffreien Bestandtheile des Thierkörpers aus, beide sind formlos und nehmen nur insofern Antheil an dem Lebensprocefs, als durch sie die Lebensfunktionen vermittelt werden. Die nichtorganischen Bestandtheile des Thierkörpers sind Eisen, Kalk, Bittererde, Kochsalz, so wie die Alkalien.

Die Ernährung der Fleischfresser nimmt unter allen Thierklassen die einfachste Form an; sie leben vom Blut und Fleisch der gras- und körnerfressenden Thiere, allein dieses Blut und Fleisch ist identisch in allen seinen Eigenschaften mit ihrem eigenen Blut und Fleisch, weder chemisch, noch physiologisch ist ein Unterschied wahrnehmbar.

Die Nahrung der fleischfressenden Thiere ist aus Blut ent-

Digitized by

standen, sie wird in ihrem Magen flüssig und überführbar in andere Körpertheile, sie wird in ihrem Leibe wieder zu Blut, und aus diesem Blut erzeugen sich alle Theile ihres Körpers wieder, die eine Veränderung oder Umsetzung erlitten haben.

Bis auf Klauen, Haare, Federn und Knochenerde ist kein Bestandtheil der Nahrung der Carnivoren unassimilirbar.

In chemischem Sinne kann man also sagen, dafs das fleischfressende Thier zur Erhaltung seiner Lebensprocesse, sich selbst verzehrt.

Dasjenige, was zu seiner Ernährung dient, ist identisch mit den Bestandtheilen seiner Organe, welche erneuert werden sollen.

Ganz anders stellt sich dem Anschein nach der Ernährungsprocefs der pflanzenfressenden Thiere dar; ihre Verdauungsorgane sind minder einfach und ihre Nahrung besteht aus Vegetabilien, die ihrer Hauptmasse nach nur sehr wenig Stickstoff enthalten.

Aus welchen Stoffen, kann man fragen, entsteht bei ihnen das Blut, aus dem sich ihre Organe entwickeln?

Diese Frage läfst sich mit genügender Sicherheit beantworten.

Die chemischen Untersuchungen haben dargethan, dafs alle Theile von Pflanzen, welche Thieren zur Nahrung dienen, gewisse Bestandtheile enthalten, welche reich sind an Stickstoff, und die gewöhnlichsten Erfahrungen beweisen, dafs die Thiere zu ihrer Erhaltung und Ernährung der Quantität nach um so weniger von diesen Pflanzentheilen bedürfen, je reicher sie an diesen stickstoffhaltigen Stoffen sind; sie können nicht mit Materien ernährt werden, worin sie fehlen.

In vorzüglicher Menge sind diese Erzeugnisse der Pflanzen in den Samen der Getreidearten, der Erbsen, Linsen, Bohnen, in Wurzeln und in den Säften der sogenannten Gemüspflanzen enthalten, sie fehlen übrigens in keiner einzigen Pflanze, in keinem ihrer Theile.

Diese stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe lassen sich im Gan-

Digitized by Google

zen auf drei Materien zurückführen, die ihrer äufseren Beschaffenheit nach leicht von einander zu unterscheiden sind. Zwei davon sind im Wasser löslich, der dritte wird davon nicht aufgenommen.

Wenn man frisch ausgepreſste Pflanzensäfte sich selbst überläfst, so tritt nach wenigen Minuten eine Scheidung ein, es sondert sich ein gelatinöser Niederschlag ab, gewöhnlich von grüner Farbe, welcher, mit Flüssigkeiten behandelt, die den Farbestoff lösen, eine grauweifse Materie hinterläfst. Diese Substanz ist unter dem Namen *grünes Satzmehl* der Pflanzensäfte den Pharmazeuten wohl bekannt. Diefs ist der eine von den stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln der Thiere, er hat den Namen *Pflanzenfibrin* erhalten. Der Saft der Gräser ist vorzüglich reich an diesem Bestandtheil, er ist in reichlichster Menge in dem Weitzensamen, so wie überhaupt in den Samen der Cerealien enthalten und kann aus dem Weitzenmehl durch eine mechanische Operation ziemlich rein erhalten werden. In diesem Zustande heifst er *Kleber*, allein die klebenden Eigenschaften gehören ihm nicht an, sondern einer geringen Menge eines beigemischten fremden Körpers, der in den Samen der übrigen Getreidearten fehlt.

Wie sich aus der Art seiner Darstellung ergiebt, ist das Pflanzenfibrin im Wasser nicht löslich, obwohl man nicht zweifeln kann, dafs es in der lebenden Pflanze im Safte gelöst vorhanden war, aus dem es sich, ähnlich wie das Fibrin aus Blut, erst später abschied.

Der zweite stickstoffhaltige Nahrungsstoff ist in dem Safte der Pflanzen gelöst, er scheidet sich daraus bei gewöhnlicher Temperatur nicht ab, wohl aber, wenn der Pflanzensaft zum Sieden erhitzt wird.

Bringt man den ausgepreſsten klaren Saft, am besten von Gemüspflanzen, von Blumenkohl, Spargel, Kohlraben, weifsen Rüben u. s. w. zum Sieden, so entsteht darin ein Coagulum,

welches in seiner äufseren Beschaffenheit und seinen Eigenschaften schlechterdings nicht zu unterscheiden ist von dem Körper, der sich als Gerinnsel abscheidet, wenn man mit Wasser verdünntes Blutserum oder Eiweifs der Siedhitze aussetzt. Diefs ist das *Pflanzenalbumin;* in vorzüglicher Menge findet sich dieser Körper in gewissen Samen, in Nüssen, Mandeln und andern, in denen das Amylon der Getreidesamen sich vertreten findet durch Oel und Fett.

Der dritte stickstoffhaltige Nahrungsstoff, den die Pflanzen produziren, das *Pflanzencasein,* findet sich hauptsächlich in den Samenlappen der Erbsen, Linsen und Bohnen, er ist wie das Pflanzenalbumin im Wasser löslich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dafs seine Auflösung durch Hitze nicht coagulirt wird; beim Abdampfen und Erhitzen zieht sie an der Oberfläche eine Haut und mit Säuren versetzt, entsteht darin ein Gerinnsel wie in der Thiermilch.

Diese drei Stoffe, Pflanzen-Fibrin, -Albumin und -Casein, sind die eigentlichen stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe der pflanzenfressenden Thiere, alle anderen in Pflanzen vorkommenden stickstoffhaltigen Materien werden entweder, wie die Stoffe in den Giftpflanzen und Medizinalpflanzen, von den Thieren nicht genossen, oder sie sind ihrer Nahrung in so aufserordentlich kleinen Mengen beigemischt, dafs sie zur Vermehrung der Masse ihres Körpers nicht beizutragen vermögen.

Die chemische Untersuchung der drei genannten Substanzen hat zu dem interessanten Resultate geführt, dafs sie einerlei organische Elemente in dem nämlichen Gewichts-Verhältnisse enthalten, und was noch weit merkwürdiger ist, es hat sich ergeben, dafs sie identisch sind in ihrer Zusammensetzung mit den Hauptbestandtheilen des Blutes, mit Fibrin und Albumin. Sie lösen sich alle drei in concentrirter Salzsäure mit der nämlichen indigblauen Farbe auf und auch in ihren physikalischen Eigenschaften sind Thierfibrin und Thieralbumin von Pflanzen-

Digitized by Google

fibrin und Pflanzenalbumin in keiner Weise verschieden. Es verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, dafs hier unter einer gleichen Zusammensetzung nicht blos eine ähnliche gemeint ist, sondern es ist auch in Beziehung auf ihren Gehalt an Phosphor, Schwefel, Knochenerde und Alkalien kein Unterschied wahrnehmbar.

In welcher bewundernswürdigen Einfachheit erscheint nach diesen Entdeckungen der Bildungsprocefs im Thiere, die Entstehung seiner Organe, der Hauptträger der Lebensthätigkeit. Die Pflanzenstoffe, welche in den Thieren zur Blutbildung verwendet werden, enthalten die Hauptbestandtheile des Blutes, Fibrin und Albumin, fertig gebildet allen ihren Elementen nach, alle Pflanzen enthalten noch überdiefs eine gewisse Menge Eisen, was wir im Blutfarbestoff wiederfinden. Pflanzenfibrin und Thierfibrin, Pflanzenalbumin und Thieralbumin sind kaum der Form nach verschieden; wenn diese Stoffe in der Nahrung der Thiere fehlen, so hört die Ernährung auf und wenn sie darin gegeben werden, so empfängt das pflanzenfressende Thier die nämlichen Materien, auf welche die fleischfressenden zu ihrer Erhaltung beschränkt sind.

Die Pflanzen erzeugen in ihrem Organismus das Blut aller Thiere, denn in dem Blut und Fleisch der pflanzenfressenden, verzehren die fleischfressenden im eigentlichen Sinne nur die Pflanzenstoffe, von denen die ersteren sich ernährt haben; Pflanzenfibrin und -Albumin nehmen in dem Magen des pflanzenfressenden Thiers genau die nämliche Form an, wie Thierfibrin und Thieralbumin in dem Magen der Carnivoren.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dafs die Entwickelung der Organe eines Thiers, ihre Vergröfserung und Zunahme an Masse, an die Aufnahme gewisser Stoffe geknüpft ist, die identisch sind mit den Hauptbestandtheilen ihres Blutes.

In diesem Sinne kann man sagen, dafs der Thierorganismus sein Blut nur der Form nach schafft, dafs ihm die Fähigkeit

Digitized by Google

mangelt, es aus andern Stoffen zu erzeugen, die nicht identisch sind mit seinen Hauptbestandtheilen. Damit kann freilich nicht behauptet werden, dafs ihm die Fähigkeit, andere Verbindungen zu erzeugen, abgeht, wir wissen im Gegentheil, dafs sein Organismus, eine grofse Reihe anderer, von seinen Blutbestandtheilen in ihrer Zusammensetzung abweichender Verbindungen hervorbringt, aber den Anfangspunkt der Reihe, diesen kann er sich nicht bilden.

Der Thierorganismus ist eine höhere Pflanze, deren Entwickelung mit denjenigen Materien beginnt, mit deren Erzeugung das Leben der gewöhnlichen Pflanze aufhört; sobald diese Samen getragen hat, stirbt sie ab, oder es hört damit eine Periode ihres Lebens auf.

In der unendlichen Reihe von Verbindungen, welche mit den Nahrungsstoffen der Pflanzen, mit Kohlensäure und Ammoniak und Wasser anfängt, bis zu den zusammengesetztesten Bestandtheilen des Gehirns im Thierkörper finden wir keine Lücke, keine Unterbrechung. Der erste Nahrungsstoff des Thiers ist das letzte Produkt der schaffenden Thätigkeit der Pflanze.

Die Substanz der Zellen und Membranen, der Nerven und des Gehirns erzeugt die Pflanze nicht.

Das Wunderbare in der schaffenden Thätigkeit der Pflanze verliert sich, wenn man erwägt, dafs die Erzeugung der Blutbestandtheile nicht auffallender erscheinen kann, als wenn wir Ochsentalg und Hammelstalg (in den Kakaobohnen) oder Menschenschmalz (im Olivenöl), die Hauptbestandtheile der Kuhbutter (Palmbutter) auf Bäumen wachsend finden, dafs wir das Pferdefett und den Fischthran in den ölreichen Samen entstehen sehen.

So wenig man nun auch, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, über die Art und Weise in Ungewifsheit seyn kann, wie die Zunahme in der Masse der Organe eines Thiers vor sich geht, so bleibt immer noch eine überaus wichtige Frage zu lösen, die Rolle nämlich auszumitteln, welche die stickstoff-

Digitized by Google

freien Substanzen, Zucker, Amylon, Gummi, Pectin u. s. w. in dem thierischen Körper spielen.

Die gröfste aller Thierklassen kann ohne diese Materien nicht leben, ihre Nahrung mufs eine gewisse Menge davon enthalten und wir sehen ihrem Leben ein rasches Ziel gesetzt, wenn sie in ihr fehlen.

Diese wichtige Frage erstreckt sich gleichfalls auf die Bestandtheile der Nahrung des fleischfressenden Thieres in der frühsten Periode seines Lebens, denn auch diese Nahrung enthält gewisse Bestandtheile, welche sein Körper zu seiner Erhaltung im erwachsenen Zustande nicht bedarf.

In dem jugendlichen Körper der Fleischfresser geschieht offenbar die Ernährung in einer ähnlichen Weise, wie in dem Körper der pflanzenfressenden Thiere; seine Entwickelung ist an die Aufnahme einer Flüssigkeit gebunden, welche der Leib der Mutter in der Form der Milch absondert.

Die Milch enthält nur einen stickstoffhaltigen Bestandtheil, den sogenannten Käsestoff, Casein; aufser diesem sind ihre Hauptbestandtheile Butter (Fett) und Milchzucker.

Aus dem stickstoffhaltigen Bestandtheil der Milch, mufs das Blut des jungen Thieres, seine Muskelfaser, Zellen und Nerven-Substanz und Knochen, erzeugt worden seyn, denn Butter und Milchzucker enthalten keinen Stickstoff.

Die Untersuchung des Caseins hat nun zu dem Resultate geführt, was nach dem Vorhergehenden kaum mehr überraschen kann, dafs auch dieser Stoff identisch ist in seiner Zusammensetzung mit den Hauptbestandtheilen des Blutes, mit Fibrin und Albumin, ja was noch mehr ist, die Vergleichung seiner Eigenschaften mit denen des Pflanzencaseins hat gezeigt, dafs er mit diesem auch identisch ist in allen seinen Eigenschaften, in der Art also, dafs gewisse Pflanzen, wie die Erbsen, Bohnen, Linsen, den nämlichen Körper zu erzeugen vermögen, welcher aus dem

Digitized by

Blute der Mutter entsteht und zur Blutbildung in dem Körper des jungen Thieres verwendet wird.

In dem Casein, das sich durch seine aufserordentliche Löslichkeit und Nichtgerinnbarkeit in der Wärme, von dem Fibrin und Albumin unterscheidet, empfängt demnach das junge Thier, seinem Hauptbestandtheil nach, das Blut seiner Mutter; zu seinem Uebergang in Blut gehört kein dritter Stoff, und keiner der Bestandtheile des Blutes seiner Mutter trennt sich davon bei ihrem Uebergang in Casein. In chemischer Verbindung enthält das Casein der Milch eine weit gröfsere Quantität von Knochenerde, als wie das Blut, und zwar in höchst löslichem Zustande, überführbar also in alle Körpertheile. Auch in der frühsten Periode ihres Lebens ist die Entwickelung und Ausbildung der Träger der Lebensthätigkeit im jungen Thier an die Aufnahme einer Materie gebunden, welche in Beziehung auf seine organischen Bestandtheile identisch ist in ihrer Zusammensetzung mit den Hauptbestandtheilen seines Blutes.

Wozu dient nun aber das Fett der Butter, der Milchzucker? Was ist der Grund, warum sie zu ihrem Leben unentbehrlich sind?

Butter und Milchzucker enthalten keine fixen Basen, keinen Kalk, kein Natron, kein Kali; der Milchzucker besitzt eine den gewöhnlichen Zuckerarten, dem Amylon, dem Gummi, dem Pectin ähnliche Zusammensetzung, sie bestehen aus Kohlenstoff und den Elementen des Wassers und zwar genau in dem nämlichen Verhältnisse, wie im Wasser.

Durch diese stickstofffreien Stoffe ist also ihren stickstoffhaltigen eine gewisse Menge Kohlenstoff, oder, wie in der Butter, von Kohlenstoff und Wasserstoff zugesetzt, ein Ueberschufs von Elementen also, der zur Blutbildung schlechterdings nicht verwendet werden kann, eben weil ihre stickstoffhaltigen Nahrungsmittel genau die Kohlenstoffmengen schon enthalten, welche zur Bildung von Fibrin und Albumin nöthig sind.

Digitized by Google

Man kann, wie aus den folgenden Betrachtungen sich ergeben wird, kaum einen Zweifel hegen, dafs dieser Ueberschufs an Kohlenstoff allein, oder an Kohlen- und Wasserstoff zur Hervorbringung der animalischen Wärme, dafs er zum Widerstand gegen die äufsere Einwirkung des Sauerstoffs verwendet wird.

Betrachten wir zuvörderst, um zu einer klareren Einsicht in das Wesen des Ernährungsprocesses in den beiden Thierklassen zu gelangen, die Veränderungen, welche die Nahrung des fleischfressenden Thieres in seinem Organismus erfährt.

Wir geben einer erwachsenen Schlange eine Ziege, ein Kaninchen oder einen Vogel zu verzehren und finden, dafs die Haare, Klauen, Federn, Knochen dieser Thiere scheinbar unverändert ausgeworfen werden, denn sie haben ihre Form und natürliche Beschaffenheit behalten, sie sind zerbrechlich, weil sie von allen nur den der Auflösung fähigen Bestandtheil (Leimsubstanz) verloren haben. Eigentliche Faeces gehen von der Schlange so wenig, wie von den fleischfressenden Vögeln ab.

Das Fleisch, das Fett, das Blut, die Gehirn- und Nervensubstanz des verzehrten Thieres, alles übrige ist, wenn die Schlange ihr ursprüngliches Gewicht wieder erhalten hat, verschwunden.

Als das einzige Excrement finden wir eine Materie, welche durch die Harnwege ausgeleert wird; im trocknen Zustande ist sie blendend weifs wie Kreide, sie ist sehr reich an Stickstoff, und enthält nur kohlensauren und phosphorsauren Kalk beigemischt.

Dieses Excrement ist harnsaures Ammoniak, eine chemische Verbindung, in welcher sich der Stickstoff zum Kohlenstoff in dem nämlichen Verhältnifs befindet, wie im sauren kohlensauren Ammoniak, sie enthält auf 1 Aeq. Stickstoff, 2 Aeq. Kohlenstoff.

Die Muskelfaser, das Blut, die Membranen und Häute enthielten aber, auf die nämliche Quantität Stickstoff, viermal so

Digitized by Google

viel Kohlenstoff, nämlich 8 Aequivalente, und wenn man hierzu den Kohlenstoff des genossenen Fettes, der Nerven- und Gehirnsubstanz hinzurechnet, so ist klar, dafs die Schlange auf 1 Aeq. Stickstoff weit mehr als 8 Aeq. Kohlenstoff verzehrt hat.

Wenn wir nun annehmen, dafs das harnsaure Ammoniak allen Stickstoff des verzehrten Thieres enthält, so sind offenbar in geringsten Falle 6 Aeq. Kohlenstoff, die mit diesem Stickstoff verbunden waren, in einer andern Form ausgetreten, wie die übrigem zwei Atome, die wir im harnsauren Ammoniak wiederfinden.

Wir wissen nun mit zweifelloser Gewifsheit, dafs dieser Kohlenstoff aus Haut und Lunge ausgetreten ist und zwar konnte diefs nur geschehen in der Form einer Sauerstoffverbindung.

Die Excremente eines Bussards, der mit Rindfleisch gefüttert worden, aus der Kloake genommen, bestanden der Untersuchung nach (L. Gmelin u. Tiedemann) aus harnsaurem Ammoniak. Ebenso sind die Faeces bei Löwen und Tiegern sparsam und trocken, sie enthalten der Hauptsache nach Knochenerde und nur Spuren von kohlenstoffhaltigen Materien, aber ihr Harn enthält kein harnsaures Ammoniak, sondern Harnstoff, eine Verbindung, welche Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnifs wie im neutralen kohlensauren Ammoniak enthält.

Angenommen, dafs ihre Nahrung (Fleisch etc.) Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältnifs wie 1 : 8 enthielt, so finden wir in dem Harn beide nur in dem Verhältnifs wie 1 : 1 wieder, ein kleineres Verhältnifs von Kohlenstoff also, wie bei den Schlangen, in denen der Respirationsact bei weitem weniger thätig ist.

Aller Kohlenstoff und Wasserstoff, den die Nahrung dieser Thiere mehr enthielt, als wir in ihren Excrementen wieder finden, sie sind, als Kohlensäure und Wasser, durch den Respirationsprocefs verschwunden.

Digitized by Google

Hätten wir das verzehrte Thier in einem Ofen verbrannt, so würde die vorangegangene Veränderung nur der Form der Stickstoffverbindungen nach eine andere gewesen seyn.

Den Stickstoff würden wir als kohlensaures Ammoniak, den übrigen Kohlenstoff als Kohlensäure, den übrigen Wasserstoff als Wasser wiederbekommen haben. Es würden die unverbrennlichen Theile als Asche, die unverbrannten als Rufs übrig geblieben seyn. Die festen Excremente sind aber nichts anders als die im Thierkörper unverbrennlichen, oder unvollkommen verbrannten Theile der Nahrung.

In dem Vorhergehenden ist angenommen worden, dafs die Bestandtheile der von dem Thiere genossenen Nahrungsmittel, in seinem Organismus, in Folge des durch Lunge und Haut aufgenommenen Sauerstoffs, ihr Kohlenstoff in Kohlensäure, ihr Wasserstoff und ihr Stickstoff in eine chemische Verbindung, welche die Elemente des kohlensauren Ammoniaks enthält, übergehen.

Diese Voraussetzung ist nur der äufseren Erscheinung nach wahr, in der That erlangt nach einer gewissen Zeit der Thierkörper sein ursprüngliches Gewicht wieder, sein Gehalt an Kohlenstoff und den andern Elementen, hat in seinem Körper nicht zugenommen, es ist genau so viel Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff etc. wieder ausgetreten, als ihm davon in der Speise zugeführt wurde. Aber nichts kann gewisser seyn, als dafs der ausgetretene Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht von der Speise herrührt, wenn sie auch der Quantität nach, den zugeführten gleich waren.

Es ist aller Vernunft entgegen, wenn man annehmen wollte, die Stillung des Hungers, das Bedürfnifs nach Speise habe keinen andern Zweck, als die Erzeugung von Harnstoff, Harnsäure, Kohlensäure und den andern Excrementen, von Materien, die der Körper ausstöfst, in seiner Haushaltung also zu nichts verwendet.

Digitized by Google

Die Speisen dienen in dem erwachsenen Thiere zum Ersatz an verbrauchtem Stoff, gewisse Theile der Organe haben ihren Zustand des Lebens verloren, sie sind aus der Substanz der Organe ausgetreten, sie haben sich zu neuen und zwar formlosen Verbindungen umgesetzt.

Die Speise des Fleischfressers wurde zur Blutbildung verwendet und aus dem neuerzeugten Blute haben sich die umgesetzten Organe wieder neu gebildet. Der Kohlenstoff und Stickstoff der Nahrung, sie sind zu Bestandtheilen des Organismus geworden.

Eben so viel Kohlenstoff und Stickstoff, als die Organe abgegeben haben, genau so viel ist ihnen durch das Blut und in letzter Form durch die Speise wieder ersetzt worden.

Wo sind denn aber, kann man fragen, die neuen Verbindungen hingekommen, welche durch die Umsetzung der Bestandtheile der Organe, der Muskelfaser, der Substanz der Membranen und Zellen, der Nerven- und Gehirnsubstanz, entstanden sind?

Diese neuen Verbindungen, sie konnten keinen Moment, insofern sie löslich waren, an dem Platze beharren, wo sie entstanden sind, denn eine sehr wohlbekannte Thätigkeit, die Blutcirculation nämlich, widersetzt sich diesem Beharren.

Durch die Erweiterung des Herzens, in dem sich zwei Systeme von Kanälen vereinigen, welche sich in ein unendlich feines Netzwerk von Röhrchen durch alle Theile des Thierkörpers hin verzweigen, entsteht abwechselnd ein luftleerer Raum, in dessen unmittelbarer Folge, durch den äufseren atmosphärischen Druck, alle Flüssigkeiten, die in dieses Röhrensystem gelangen können, nach der einen Seite des Herzens hin mit grofser Gewalt getrieben werden. Diese Bewegung wird bei der Zusammenziehung des Herzens durch einen von dem Gewichte der Atmosphäre unabhängigen Druck aufs kräftigste unterstützt.

Wir haben mit einem Worte in dem Herzen eine Druckpumpe, durch welche artielles Blut in alle Theile des Körpers getrieben wird und eine Saugpumpe, durch welche alle Flüssigkeiten, von welcher Beschaffenheit sie auch seyn mögen, sobald sie in das Röhrensystem der Saugadern, die sich mit den Venen vereinigen, gelangen können, nach dem Herzen hin geführt werden. Diese Aufsaugung in Folge des im Herzen entstandenen luftleeren Raums, ist ein rein mechanischer Akt, der sich, wie bemerkt, auf flüssige Stoffe jeder Art, Salzauflösungen, Gifte etc. erstreckt. Es ist nun einleuchtend, dafs durch das Einströmen des arteriellen Blutes in die Capillargefäfse, alle dort vorhandenen Flüssigkeiten, sagen wir die löslichen Verbindungen, die durch die Umsetzung der Gebilde entstanden sind, eine Bewegung nach dem Herzen hin empfangen müssen.

Diese Materien können zur Neubildung der nämlichen Organe, aus denen sie entstanden sind, nicht verwendet werden, sie gelangen durch das Saug- und Lymphgefäfssystem in die Venen, wo ihre Anhäufung dem Ernährungsprocefs eine sehr rasche Grenze setzen würde, wenn sich dieser Ansammlung nicht zwei ganz besonders zu diesem Zwecke eingerichtete Filtrirapparate wiedersetzen würden.

Das venöse Blut nimmt, ehe es zum Herzen gelangt, seinen Weg durch die Leber und die Nieren, welche alle für den Ernährungsprocefs untauglichen Stoffe davon scheiden.

Die neuentstandenen Verbindungen, welche den Stickstoff der umgesetzten Organe enthalten, sie sammeln sich in der Harnblase an und treten, indem sie einer weiteren Verwendung durchaus unfähig sind, aus dem Körper aus.

Alle andern, welche den Kohlenstoff der umgesetzten Gebilde enthalten, sammeln sich in Gestalt einer löslichen, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Natronverbindung in der Gallenblase an, aus der sie sich im Duodenum mit dem Speisebrei wieder mischen. Alle Theile der Galle, die ihre Lös-

lichkeit in dem Verdauungsprocefs nicht verlieren, kehren während der Verdauung frisch genossener Nahrung, im unendlich fein zertheilten Zustande wieder in den Körper zurück. Das Natron der Galle, so wie alle durch schwache Säuren nicht fällbaren kohlenstoffreichen Bestandtheile (diese betragen $^{99}/_{100}$ aller übrigen), behalten ihre Fähigkeit durch die Saugadern des Dünndarms und Dickdarms wieder resorbirt zu werden, unverändert bei. Ja diese Fähigkeit ist direct beweisbar durch Gallehaltige Klystiere, deren Gallegehalt mit der Flüssigkeit im Mastdarm verschwindet.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen, welche in Folge der Umsetzung der Gebilde entstanden, wir wissen genau, dafs sie, durch die Nieren von dem venösen Blute geschieden, als einer weiteren Veränderung durchaus unfähig, aus dem Körper treten, aber die kohlenstoffreichen Produkte, sie kehren in den Körper des fleischfressenden Thieres zurück.

Die Nahrung des fleischfressenden Thieres ist identisch mit den Hauptbestandtheilen seines Körpers; die Metamorphosen, welche seine Gebilde erfahren, sie müssen identisch seyn mit den Veränderungen, welche in ihren Lebensakten, ihre Nahrungsmittel erleiden.

Das verzehrte Fleisch und Blut giebt seinen Kohlenstoff zur Unterhaltung des Respirationsprocesses her, seinen Stickstoff erhalten wir als Harnstoff oder Harnsäure wieder. Ehe aber diese letzte Veränderung erfolgt, wird das todte Fleisch und Blut zu lebendigem Fleisch und Blut, und es ist im eigentlichen Sinne der Kohlenstoff der durch Umsetzung der lebenden Gebilde entstandenen Verbindungen, welcher zur Hervorbringung der thierischen Wärme dient.

Die Speise des Fleischfressers verwandelt sich in Blut, das Blut ist bestimmt zur Reproduktion der Organe, durch die Blutcirculation wird ein Strom von Sauerstoff allen Theilen des Körpers zugeführt. Die Träger dieses Sauerstoffs, die Blutkörper-

Digitized by Goog

chen, welche nachweisbar keinen Antheil an dem Nutritionsprocesse nehmen, geben ihn beim Durchgang durch die Capillargefäfse wieder ab. Dieser Sauerstoffstrom begegnet auf diesem Wege den durch die Umsetzung der Gebilde entstandenen Verbindungen, er verbindet sich mit ihrem Kohlenstoff zu Kohlensäure, mit ihrem Wasserstoff zu Wasser und alles was diesen Oxydationsprocefs nicht erlitten hat, kehrt in der Form von Galle wieder in den Körper zurück, welche nach und nach völlig verschwindet.

Bei den Fleischfressern enthält die Galle den Kohlenstoff der umgesetzten Gebilde, dieser Kohlenstoff verschwindet in dem thierischen Körper, die Galle verschwindet in dem Lebensprocefs, ihr Kohlenstoff tritt als Kohlensäure, ihr Wasserstoff als Wasser durch Haut und Lunge aus; es ist klar, die Bestandtheile der Galle dienen zur Respiration und zur Hervorbringung der animalischen Wärme. Alle Theile der Nahrung der Fleischfresser sind fähig in Blut überzugehen, ihre Excremente enthalten nur anorganische Substanz (Knochenerde etc.) und was wir an organischen Stoffen diesen beigemischt finden, sind lediglich Excretionen, welche den Durchgang durch die Eingeweide vermitteln. Bei den fleischfressenden Thieren enthalten die Excremente keine Galle, kein Natron; keine Spur einer der Galle ähnlichen Substanz wird von Wasser daraus aufgenommen, die Galle ist aber in allen Verhältnissen darin löslich und damit mischbar.

Ein Mensch secernirt nach den Beobachtungen der Physiologen täglich 17—24 Unzen Galle, ein grofser Hund 36 Unzen, ein Pferd 37 ℔ (Burdach's Physiologie 5r Band S. 260). Wo ist, kann man fragen, diese Galle hingekommen, da sie durch den Mastdarm und die Harnblase nicht austritt?

Ohne die Frage über den Antheil, den die Galle an den Lebensprocessen nimmt, hier einer erschöpfenden Erörterung zu unterwerfen, geht, wie bemerkt, aus der einfachen Vergleichung der Nahrung eines fleischfressenden Thieres mit den letzten Producten, in die sie verwandelt wird, hervor, dafs

aller Kohlenstoff, der sich nicht im Harne befindet, in der Form von Kohlensäure ausgetreten ist.

Dieser Kohlenstoff stammte aber von der Substanz der umgesetzten Gebilde und dieses festgesetzt löst sich die Frage über die Nothwendigkeit des Vorhandenseyns von kohlenstoffreichen und stickstofflosen Materien in der Nahrung der jugendlichen Carnivoren und der pflanzenfressenden Thiere, auf eine höchst einfache Weise.

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, dafs in einem *erwachsenen* fleischfressenden Thiere, was an Gewicht von Tag zu Tag weder merklich zunimmt, noch abnimmt, Nahrung, Umsetzung der Gebilde und Sauerstoffverbrauch in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu einander stehen.

Der Kohlenstoff der entwichenen Kohlensäure, der des Harns, der Stickstoff des Harns und der Wasserstoff, welcher als Ammoniak und Wasser austritt, diese Elemente zusammengenommen müssen dem Gewicht nach vollkommen gleich seyn, dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der umgesetzten Gebilde, und, insofern diese durch die Nahrung genau ersetzt worden sind, dem Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Nahrung. Wäre diefs nicht der Fall, so würde das Gewicht des Thieres sich nicht gleich bleiben können.

Das Gewicht des sich entwickelnden jungen fleischfressenden Thieres bleibt sich aber nicht gleich, es nimmt im Gegentheile von Tag zu Tag um eine bestimmbare Gröfse zu.

Diese Thatsache setzt voraus, dafs der Assimilationsprocefs in dem jugendlichen Thiere stärker, intensiver ist, als der Procefs der Umsetzung der vorhandenen Gebilde. Wären beide Thätigkeiten gleich, so könnte ihr Gewicht nicht zunehmen, wäre der Verbrauch gröfser, so müfste sich ihr Gewicht vermindern.

Der Blutumlauf ist in dem jungen Thiere aber nicht schwächer, er ist im Gegentheil beschleunigter, die Athembewegungen sind rascher und bei gleichem Volum mufs der Sauerstoffver-

brauch eher gröfser als kleiner seyn, wie bei erwachsenen Thieren. Aber da die Umsetzung der Gebilde langsamer vor sich geht, so würde es an denjenigen Materien fehlen, deren Kohlenstoff und Wasserstoff sich zur Verbindung mit dem Sauerstoff eignet, denn es sind ja bei den fleischfressenden Thieren die neuen Verbindungen, welche aus der Umsetzung der Organe entstanden, welche die Natur zum Widerstande gegen den einwirkenden Sauerstoff und zur Hervorbringung der animalischen Wärme bestimmt hat. Was also an diesem Widerstande fehlt, setzt eine bewunderungswürdige Weisheit dem jungen Thiere in seiner Nahrung zu.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff der Butter, der Kohlenstoff des Milchzuckers, aus welchen kein Bestandtheil zu Blut, zu Fibrin und Albumin werden kann, sie sind zur Unterhaltung des Respirationsprocesses in einem Lebensalter bestimmt, wo ein stärkerer Widerstand sich der Metamorphose der vorhandenen Gebilde entgegensetzt, der Erzeugung von Stoffen also, welche im erwachsenen Zustande in völlig ausreichender Menge produzirt werden.

Das junge Thier empfängt seine Blutbestandtheile in dem Casein der Milch, eine Umsetzung der vorhandenen Gebilde geht vor sich, denn Gallen- und Harnsekretion finden statt, die Substanz der umgesetzten Gebilde tritt in der Form von Harn und von Kohlensäure und Wasser aus ihrem Körper, allein die Butter und der Milchzucker der Milch sind ebenfalls verschwunden, sie lassen sich in den Faeces nicht nachweisen.

Butter und Milchzucker sind in der Form von Wasser und Kohlensäure ausgetreten und ihre Verwandlung in Sauerstoffverbindungen beweist aufs klarste, dafs weit mehr Sauerstoff aufgenommen wurde, als nöthig war, um mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der umgesetzten Gebilde, Kohlensäure und Wasser zu bilden.

Die in dem Lebensprocefs des jungen Thieres vor sich ge-

Digitized by

hende Veränderung und Umsetzung der Gebilde liefert demgemäfs in einer gegebenen Zeit weit weniger Kohlenstoff und Wasserstoff in der zur Respiration geeigneten Form, als dem aufgenommenen Sauerstoff entspricht, die Substanz der Organe selbst würde einen rascheren Stoffwechsel erfahren, sie würde der Einwirkung des Sauerstoffs unterliegen müssen, wenn der fehlende Kohlenstoff und Wasserstoff von einer anderen Quelle nicht geliefert werden würde.

Die fortschreitende Zunahme an Masse, die freie und ungehinderte Entwickelung der Organe des jungen Thieres, sie wird also durch die Gegenwart fremder Materien bedingt, die in dem Ernährungsprocefs keine andere Rolle spielen, als dafs sie die neu sich bildenden Organe vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützen, ihre Bestandtheile sind es, die sich mit dem Sauerstoff verbinden; ohne zu unterliegen, würden die Organe selbst diesen Widerstand nicht übernehmen können, d. h. eine Zunahme an Masse, bei gleichem Sauerstoffverbrauch, würde schlechterdings unmöglich seyn.

Ueber den Zweck, zu welchem die Natur der Nahrung der jungen Säugthiere stickstofffreie Materien zugesetzt hat, die sein Organismus zur eigentlichen Ernährung, zur Blutbildung nicht verwenden kann, Materien, die zur Unterhaltung seiner Lebensfunktion im erwachsenen Zustande völlig entbehrlich sind, kann man nach dem Vorhergehenden nicht zweifelhaft seyn. Bei den fleischfressenden Vögeln ist der Mangel aller Bewegung offenbar ein Grund eines verminderten Stoffwechsels.

Der Ernährungsprocefs der fleischfressenden Thiere stellt sich mithin in zwei Formen dar, von denen wir die eine Form in den gras- und körnerfressenden Thieren wiederkehren sehen.

Bei dieser Thierklasse beobachten wir, dafs während ihrer ganzen Lebensdauer ihre Existenz an die Aufnahme von Stoffen geknüpft ist, welche eine dem Milchzucker gleiche oder ähnliche Zusammensetzung besitzen. Allem was sie geniefsen, ist jeder-

Digitized by Google

zeit eine gewisse Quantität von Amylon (Stärke), oder Gummi, oder Zucker, oder Pektin beigemischt.

Die am meisten verbreitete Substanz dieser Klasse ist das Amylon; es findet sich in Wurzeln, Samen, in den Stengeln, in dem Holzkörper, abgelagert in der Form von rundlichen oder ovalen Körnchen, welche nur in der Gröfse, aber keineswegs in der chemischen Zusammensetzung von einander abweichen. Wir finden in einer und derselben Pflanze, in den Erbsen z. B. Stärkemehl von ungleicher Gröfse, in dem ausgepreſsten Saft von Erbsenstengeln haben die sich absetzenden Stärkekörnchen einen Durchmesser von $^1/_{200}$ bis $^1/_{150}$ Millimeter, während die Stärkekörnchen der Samenlappen drei bis viermal gröfser sind. Vor allen andern sind die Stärkekörnchen der Pfeilwurzel und der Kartoffel ausgezeichnet durch ihre Gröfse, die des Reises und des Weitzens durch ihre Kleinheit.

Es ist wohlbekannt, dafs durch sehr verschiedene Einwirkungen das Stärkmehl übergeführt werden kann in Zucker; diefs geschieht in dem Keimungsprocefs (in dem Malzprocefs), und namentlich durch die Einwirkung von Säuren. Die Ueberführung des Stärkmehls in Zucker wird, wie sich durch die Analyse darthun läfst, durch eine einfache Aufnahme der Bestandtheile des Wassers bewirkt.

Allen Kohlenstoff der Stärke, wir bekommen ihn in dem Zucker wieder, es ist keiner ihrer Bestandtheile ausgetreten, und aufser den Elementen von Wasser, ist kein fremdes Element hinzugetreten.

In sehr vielen, namentlich fleischigen Früchten, die im unreifen Zustande sauer und herbe, im reifen hingegen süfs sind, wie in den Aepfeln und Birnen, entsteht der Zucker aus dem Amylon, was diese Früchte enthalten.

Wenn man unreife Aepfel oder Birnen auf einem Reibeisen in einen Brei verwandelt und diesen auf einem feinen Sieb mit Wasser auswascht, so setzt sich aus der trüben ablaufenden

Digitized by

Flüssigkeit ein höchst feines Stärkmehl ab, von dem man in den sogenannten reifen Früchten keine Spur mehr wahrnimmt. Manche von diesen Obstsorten werden auf dem Baume süfs (Sommer-Birnen, -Aepfel), andere hingegen erst einige Zeit nachher, wenn sie, vom Baume genommen, aufbewahrt werden. Dieses sogenannte Nachreifen, wie man dieses Süfswerden nennt, ist ein rein chemischer Procefs, der mit dem Pflanzenleben nichts zu thun hat. Mit dem Aufhören der Vegetation ist die Frucht zur Fortpflanzung geeignet, d. h. der Kern ist völlig reif, allein die fleischige Hülle unterliegt von diesem Zeitpunkte an, der Einwirkung der Atmosphäre, sie nimmt wie alle verwesenden Substanzen Sauerstoff auf und es trennt sich von ihrer Substanz eine gewisse Menge kohlensaures Gas.

Aehnlich nun wie die Stärke in faulendem Kleister, oder durch verwesenden Kleber in Zucker übergeführt wird, verwandelt sich das Amylon der genannten verwesenden Früchte in Traubenzucker, sie werden in dem Verhältnifs süfser, als sie mehr Stärke enthalten.

Zwischen Amylon und Zucker findet nach dem Vorerwähnten ein ganz bestimmter Zusammenhang statt; durch eine Menge chemischer Actionen, welche auf die Elemente des Amylons keine andere Wirkung äufsern, als dafs sie die Richtung ihrer gegenseitigen Anziehung ändern, sind wir im Stande, das Amylon in Zucker und zwar in Traubenzucker überzuführen.

Der Milchzucker verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich wie das Amylon, er ist für sich der weingeistigen Gährung nicht fähig, er erlangt die Eigenschaft in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen, wenn er mit einer gährenden Materie (dem faulenden Käse in der Milch) bei Gegenwart von Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. In diesem Fall verwandelt er sich zuerst in Traubenzucker; die nämliche Verwandlung erfährt der Milchzucker, wenn er mit Säuren, mit Schwe-

Digitized by Google

felsäure z. B., bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen wird.

Das Gummi hat eine dem Rohrzucker gleiche procentische Zusammensetzung, es unterscheidet sich von den Zuckerarten und dem Amylon, insofern ihm die Fähigkeit abgeht, durch den Procefs der Fäulnifs in Weingeist und Kohlensäure zu zerfallen; gährenden Substanzen zugesetzt, erleidet es keine merkliche Veränderung, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit schliefsen kann, dafs seine Elemente in der Ordnung, in welcher sie vereinigt sind, mit einer stärkeren Kraft zusammengehalten sind, wie die Elemente der verschiedenen Zuckerarten.

Einen gewissen Zusammenhang zeigt das Gummi übrigens mit dem Milchzucker, beide geben nämlich bei Behandlung mit Salpetersäure einerlei Oxydationsproducte, nämlich Schleimsäure, die sich unter denselben Bedingungen aus den Zuckerarten nicht darstellen läfst.

Wenn wir, um die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dieser verschiedenen Materien, welche in dem Ernährungsprocefs der pflanzenfressenden Thiere eine so wichtige Rolle übernehmen, noch mehr hervortreten zu machen, 1 Aequivalent Kohlenstoff mit C (= 75,8 Kohlenstoff) und 1 Aequivalent Wasser mit Aqua (= 112,4) bezeichnen, so erhalten wir für die Zusammensetzung der genannten Substanzen folgende Ausdrücke:

Amylon = 12 C + 10 aq. (= 12 × 75,8 + 10 × 112,4).

Rohrzucker = 12 C + 10 aq. + aq.

Gummi = 12 C + 10 aq. + aq.

Milchzucker = 12 C + 10 aq. + 2 aq.

Traubenzucker = 12 C + 10 aq. + 4 aq.

Auf die nämliche Anzahl von Aequivalenten Kohlenstoff enthält also das Amylon 10 Aeq. Wasser, der Rohrzucker und das Gummi 11 Aequivalente, der Milchzucker 12 und der kry-

Digitized by Google

stallisirte Traubenzucker 14 Aequivalente Wasser, oder der Bestandtheile des Wassers.

In diesen verschiedenen Substanzen, welche in der Nahrung der pflanzenfressenden Thiere niemals fehlen, ist also den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben, dem Pflanzen-Albumin, -Fibrin, -Casein, woraus sich ihr Blut bildet, im strengsten Sinne nur eine gewisse Quantität von Kohlenstoff im Ueberschusse zugesetzt, der in ihrem Organismus zur Erzeugung von Fibrin und Albumin schlechterdings nicht verwendet werden kann, weil ihre stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe den zur Blutbildung erforderlichen Kohlenstoff schon enthalten und das Blut in dem Leibe der fleischfressenden Thiere erzeugt wird, ohne Mitwirkung dieses Ueberschusses von Kohlenstoff.

Auf eine klare und überzeugende Weise stellt sich der Antheil heraus, den diese stickstofffreien Materien an dem Nutritionsprocefs der pflanzenfressenden Thiere nehmen, wenn wir die verhältnifsmäfsig so geringe Menge Kohlenstoff in Betrachtung ziehen, die sie in ihren stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln geniefsen; sie steht durchaus in keinem Verhältnifs zu dem durch Lunge und Haut aufgenommenen und verbrauchten Sauerstoff.

Ein Pferd kann z. B. in vollkommen gutem Zustande erhalten werden, wenn ihm täglich 15 ℔ Heu und 4½ ℔ Hafer zur Nahrung gegeben werden. Wenn wir uns nun den ganzen Gehalt dieser Nahrungstoffe an Stickstoff, so wie ihn die Elementaranalyse festgesetzt hat (Heu 1,5 pCt., Hafer 2,2 pCt.) rückwärts in Blut, nämlich in Fibrin und Albumin, mit dem ganzen Wassergehalt des Blutes (80 pCt.) verwandelt denken, so empfängt das Pferd täglich nur $8^{9}/_{10}$ Loth Stickstoff, welche etwas über 8 ℔ Blut entsprechen. Mit diesem Stickstoff hat aber das Thier, in den andern Bestandtheilen, welche damit verbunden waren, nur $28^{8}/_{10}$ Loth Kohlenstoff empfangen.

Ohne weitere Rechnung anzustellen, wird Jedermann zugeben, dafs das Luftvolum, was ein Pferd ein- und ausathmet, dafs

Digitized by Google

die Menge des von ihm verzehrten Sauerstoffgases und in dessen Folge die Menge des ausgetretenen Kohlenstoffs, weit gröfser ist, wie beim Respirationsprocefs des Menschen. Nun verbraucht aber ein erwachsener Mensch täglich nahe an 28 Loth Kohlenstoff und die Bestimmung von Boussingault, wonach ein Pferd täglich 158 Loth ausathmet, kann von der Wahrheit nicht sehr entfernt seyn.

In den stickstoffhaltigen Bestandtheilen seiner Nahrung erhält das Pferd mithin nur etwas mehr, wie den fünften Theil des Kohlenstoffs, den sein Organismus zur Unterhaltung des Respirationsprocesses bedarf, und wir sehen, dafs die Weisheit des Schöpfers allen seinen Nahrungsmitteln ohne Ausnahme die übrigen $^4/_5$ Kohlenstoff, welche in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen fehlen, in mannigfaltigen Formen, als Amylon, Zucker u. s. w. zugesetzt hat, welche das Thier, ohne der Einwirkung des Sauerstoffs zu unterliegen, nicht entbehren kann.

Es ist offenbar, dafs in dem Organismus des pflanzenfressenden Thieres, dessen Nahrung eine verhältnifsmäfsig so kleine Menge seiner Blutbestandtheile enthält, der Akt der Umsetzung der vorhandenen Gebilde, dafs demzufolge ihre Erneuerung, die Reproduktion derselben, bei weitem minder rasch vor sich geht, wie bei den fleischfressenden Thieren, denn wäre diefs der Fall, so würde eine tausendmal reichere Vegetation zu ihrer Ernährung nicht hinreichen: Zucker, Gummi, Amylon, würden keine Bedingungen zur Erhaltung ihres Lebens seyn, eben weil die kohlenstoffhaltigen Produkte der Umsetzung ihrer Organe für den Respirationsprocefs hinreichen würden.

Der fleischessende Mensch bedarf zu seiner Erhaltung und Ernährung eines ungeheuren Gebietes, weiter und ausgedehnter noch, wie der Löwe und Tiger, weil er, wenn die Gelegenheit sich darbietet, tödtet, ohne zu geniefsen.

Ein Nation von Jägern auf einem begrenzten Flächenraum

ist der Vermehrung durchaus unfähig, der zum Athmen unentbehrliche Kohlenstoff mufs von den Thieren genommen werden, von denen auf der gegebenen Fläche nur eine beschränkte Anzahl leben kann. Diese Thiere sammeln von den Pflanzen die Bestandtheile ihrer Organe und ihres Blutes, und liefern sie den von der Jagd lebenden Indianern, die sie unbegleitet von den stickstofffreien Substanzen geniefsen, welche während der Lebensdauer des Thieres seinen Respirationsprocefs unterhielten; es ist bei dem fleischessenden Menschen der Kohlenstoff des Fleisches, welcher das Amylon, den Zucker ersetzen mufs.

In fünfzehn Pfund Fleisch ist aber nicht mehr Kohlenstoff enthalten, wie in 4 Pfund Amylon, und während der Indianer mit einem einzigen Thier und einem ihm gleichen Gewichte Amylon, eine gewisse Anzahl von Tagen hindurch sein Leben und seine Gesundheit würde erhalten können, mufs er, um den für diese Zeit, für seine Respiration unentbehrlichen Kohlenstoff zu erhalten, 5 Thiere verzehren.

Man sieht leicht, in welchem engen Verbande die Vermehrung des Menschengeschlechtes mit dem Ackerbau steht. Der Anbau der Culturpflanzen hat zuletzt keinen andern Zweck, als die Hervorbringung eines Maximums der zur Assimilation und Respiration dienenden Stoffe, auf dem möglichst kleinsten Raume. Die Getreide- und Gemüsepflanzen liefern uns in dem Amylon, dem Zucker, Gummi, nicht nur den Kohlenstoff, der unsere Organe vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt, und in dem Organismus die zum Leben unentbehrliche Wärme erzeugt, sondern in dem Pflanzenfibrin, -Albumin und -Casein noch überdiefs unser Blut, aus dem sich die übrigen Bestandtheile des Körpers entwickeln.

Der fleischessende Mensch athmet, wie das fleischfressende Thier auf Kosten der Materien, die durch die Umsetzung seiner Organe entstanden sind, und ähnlich wie der Löwe, der Tiger,

Digitized by Google

die Hyäne in den Kasten unserer Menagerien, durch unaufhörliche Bewegung den Umsatz ihrer Gebilde beschleunigen müssen, um den zur Respiration nöthigen Stoff zu erzeugen, mufs sich der Indianer, des nämlichen Zweckes wegen, den gröfsten Anstrengungen und mühevollsten Beschwerden unterziehen; er mufs Kraft verbrauchen, lediglich um Stoff zum Athmen zu schaffen.

Die Cultur ist die Oekonomie der Kraft, die Wissenschaft lehrt uns die einfachsten Mittel erkennen, um mit dem geringsten Aufwand von Kraft, den gröfsten Effect zu erzielen, und mit gegebenen Mitteln ein Maximum von Kraft hervorzubringen. Eine jede unnütze Kraftäufserung, eine jede Kraftverschwendung in der Agricultur, in der Industrie und der Wissenschaft, so wie im Staate, characterisirt die Rohheit oder den Mangel an Cultur.

Die Vergleichung der Zusammensetzung des Urins der fleisch- und pflanzenfressenden Thiere, zeigt auf eine evidente Weise, dafs der Act der Umsetzung der Gebilde in beiden in der Zeit und Form verschieden ist.

Der Harn der fleischfressenden Thiere ist sauer, wir haben darin alkalische Basen mit Harnsäure, mit Phosphorsäure und Schwefelsäure vereinigt. Wir wissen genau, aus welcher Quelle diese beiden Säuren stammen. Alle Gebilde, bis auf Zellen und Membranen, enthalten Phosphorsäure und Schwefel, der durch den Sauerstoff des arteriellen Blutes in Schwefelsäure verwandelt wird. In den verschiedenen Flüssigkeiten des Thierkörpers finden wir nur Spuren von phosphorsauren oder schwefelsauren Salzen, aber in dem Harn finden wir beide in reichlicher Menge. Es ist klar, sie stammen beide von dem Phosphor und Schwefel der Gebilde, die sich umgesetzt haben; sie gelangen als lösliche Salze in das venöse Blut und werden bei ihrem Durchgang durch die Nieren davon geschieden.

Der Harn der grasfressenden Thiere ist alkalisch; er enthält kohlensaures Alkali in überwiegender Menge und eine so

Digitized by Google

geringe Menge von phosphorsaurem Alkali, dafs sie von den meisten Beobachtern übersehen worden ist.

Der Mangel, oder wenn man will die Abwesenheit der phosphorsauren Alkalien in dem Harn der grasfressenden Thiere, zeigt offenbar, wie langsam die Gebilde in dieser Thierklasse sich umsetzen, denn wenn wir annehmen, ein Pferd verzehre eine dem Gehalte des Stickstoffs ($8^{9}/_{10}$ Loth) in seinen Nahrungsmitteln entsprechende Menge Pflanzenfibrin oder -Albumin und wenn wir den umgesetzten Theil der Gebilde gleichsetzen dem neugebildeten, so ist die Quantität der Phosphorsäure, die wir in dem Urin (in 3 Pfund, dem täglichen Abgang) finden müfsten, nicht so klein, dafs sie nicht mit Leichtigkeit durch die Analyse nachweisbar wäre (sie betrüge nach dieser Voraussetzung nahe an 0,8 pCt.), allein wie bemerkt, die meisten Beobachter haben keine Phosphorsäure darin auffinden können.

Die Phosphorsäure, welche in Folge der Umsetzung der Gebilde in der Form von löslichem phosphorsauren Alkali erzeugt wird, sie kehrt offenbar bei diesen Thieren in den Organismus zurück, der sie zur Bildung der Gehirn- und Nervensubstanz nicht entbehren kann.

Bei den pflanzenfressenden Thieren, die eine verhältnifsmäfsig so kleine Quantität von Phosphor oder phosphorsauren Salzen geniefsen, sammelt der Organismus offenbar alle durch die Umsetzung der Gebilde erzeugten löslichen phosphorsauren Salze, und verwendet sie zur Ausbildung der Knochen und der phosphorhaltigen Bestandtheile des Gehirns; die Secretionsorgane scheiden sie von dem Blute nicht ab. Ihre Excremente enthalten nur unlösliche phosphorsaure Erden.

Vergleichen wir die Fettbildung im Thierkörper, die Fähigkeit der Zunahme an Masse, die Kraft der Assimilation in den gras- und fleischfressenden Thieren, so führen die gewöhnlichsten Beobachtungen auf einen grofsen Unterschied.

Digitized by Google

Eine Spinne, welche mit dem gröfsten Heifshunger das Blut der ersten Fliege aussaugt, wird durch die zweite und dritte Fliege in ihrer Ruhe nicht gestört; eine Katze frifst die erste, vielleicht die zweite Maus, und wenn sie auch die dritte tödtet, sie wird von ihr nicht verzehrt. Ganz ähnliche Beobachtungen hat man an Löwen und Tigern gemacht; sie verzehren ihre Beute erst dann, wenn sich in ihnen das Bedürfnifs des Hungers regt. Zur blofsen Erhaltung bedürfen die fleischfressenden Thiere an sich einer geringeren Menge von Nahrung schon defshalb, weil ihre Haut keine Schweisporen hat, weil sie also bei gleichem Volum weit weniger Wärme verlieren, als die Grasfresser, welche die verlorne Wärme durch die Nahrung ersetzen müssen.

Wie ganz anders zeigt sich die Stärke und Intensität des vegetativen Lebens bei den pflanzenfressenden Thieren! Ein Schaf, eine Kuh auf der Weide, sie fressen mit geringer Unterbrechung so lange die Sonne am Himmel steht. Ihr Organismus besitzt die Fähigkeit, alle Nahrung, die sie mehr geniefsen, in Bestandtheile ihres Körpers zu verwandeln.

Alles Blut, was mehr erzeugt wird, als zum Ersatz an verbrauchtem Stoff erforderlich ist, es wird zur Zelle und Muskelfaser; das pflanzenfressende Thier wird bei gesteigerter Nahrung fleischig oder feist, während das Fleisch des fleischfressenden ungeniefsbar, zähe und sehnenartig bleibt.

Denken wir uns nur einen Hirsch, ein Reh oder einen Hasen, welche ähnliche Nahrungsmittel geniefsen, wie das Rindvieh oder Schaf, so ist es evident, dafs bei Ueberflufs an Nahrung, ihre Zunahme an Masse (ihr Feistwerden) abhängig ist, von der Menge des genossenen Pflanzenalbumins, -Fibrins oder -Caseins. Bei einer freien ungehinderten Bewegung nehmen sie Sauerstoff genug auf, um den Kohlenstoff des genossenen Gummi's, des Amylons, des Zuckers und überhaupt aller löslichen stickstofffreien Nahrungsmittel, verschwinden zu machen.

Digitized by

Ganz anders stellt sich dieses Verhältnifs bei unsern Hausthieren, wenn wir bei reichlicher Nahrung die Abkühlung und Exhalationsprocesse hindern, wenn wir sie in unsern Ställen füttern, wo die freie Bewegung unterdrückt ist.

Das Thier, welches den Stall nicht verläfst, frifst und ruht blos, um zu verdauen, es nimmt in der Form von stickstoffhaltigen Stoffen weit mehr Nahrung auf, als es zur Reproduktion bedarf, und in gleicher Zeit mit diesen, geniefst es weit mehr sickstofffreie Substanzen, als zur Unterhaltung des Respirationsprocesses und zum Ersatz an verlorner Wärme nöthig sind. Mangel an Bewegung und Abkühlung ist aber gleichbedeutend einem Mangel an Zufuhr von Sauerstoff; es nimmt, da diese vermindert sind, bei weitem weniger Sauerstoff auf, als zur Verwandlung des in der stickstofffreien Nahrung genossenen Kohlenstoffs in Kohlensäure erforderlich ist. Nur ein kleiner Theil dieses Ueberschusses von Kohlenstoff tritt aus dem Körper bei Pferden und dem Rindvieh in der Form von Hippursäure aus, alles übrige wird zur Erzeugung einer Materie verwendet, die sich nur in kleinen Quantitäten als Bestandtheil der Nerven und des Gehirns vorfindet.

Im normalen Zustand der Bewegung und Arbeit enthält der Urin des Rindviehs und Pferdes Benzoësäure (mit 14 At. Kohlenstoff), sobald es ruhig im Stalle steht, hingegen Hippursäure (mit 18 At. Kohlenstoff).

Das Fleisch der wilden Thiere ist fettlos, die Hausthiere dagegen bedecken sich bei der Mästung mit Fett.

Lassen wir das fette Thier in freier Luft sich bewegen oder schwere Lasten ziehen, so verschwindet wieder das Fett.

Es ist offenbar, die Fettbildung im Thierkörper wird bedingt durch ein Mifsverhältnifs in der Menge der genossenen Nahrungsmittel und des durch Lunge und Haut aufgenommenen Sauerstoffs.

Ein Schwein wird bei Mästung mit stickstoffreichen Nahrungsmitteln feist; bei Kartoffel- (Amylon-) Fütterung erhält es wenig Fleisch, aber eine Decke von Speck. Die Milch einer Kuh, welche bei Stall-Fütterung eine reichliche Menge Butter enthält, wird auf freier Weide an Käsestoff reicher und an Fett und Milchzucker in dem nämlichen Verhältnifs ärmer. Durch Bier und amylonhaltige Nahrung wächst der Buttergehalt der Frauenmilch; Fleischnahrung giebt weniger, aber an Käsestoff reichere Milch.

Wenn man erwägt, dafs in der ganzen Thierklasse der Carnivoren, die aufser dem verzehrten Fett, kein stickstofffreies Nahrungsmittel geniefsen, die Fettbildung im Körper höchst unbedeutend ist, dafs sie auch bei diesen zunimmt (wie bei Katzen und Hunden), wenn sie gemischte Nahrung geniefsen, dafs wir bei den andern Hausthieren die Fettbildung steigern können und zwar nur durch stickstofffreie Nahrungsmittel, so kann man kaum einen Zweifel hegen, dafs die letzteren in einer ganz bestimmten Beziehung stehen müssen zur Fettbildung.

Dem natürlichen Gange der Naturforschung gemäfs erschliefsen wir rückwärts aus den genossenen Nahrungsmitteln die entstandenen Gebilde, aus den stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Blutes, und es ist diesem Gange völlig angemessen, die Beziehungen der stickstofffreien Nahrungsmittel zu den stickstofffreien Bestandtheilen des Thierkörpers festzustellen; ein enger Zusammenhang zwischen beiden kann nicht verkannt werden.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Milchzuckers, des Amylons und der andern Zuckerarten mit denen des Hammeltalges, Ochsentalges, Menschenfettes, so finden wir, dafs sie einerlei Verhältnifs Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und lediglich in dem Gehalte von Sauerstoff von einander abweichen.

Hammeltalg, Menschenfett, Schweineschmalz enthalten nach

Digitized by Google

den Analysen Chevreul's 79 pCt. Kohlenstoff auf 11,1 pCt., 11,4 pCt., 11,7 pCt. Wasserstoff.

Das Amylon enthält auf 44,91 Kohlenstoff 6,11 Wasserstoff;
Der Zucker und das Gummi 42,58 „ 6,37 „

Nun ist aber aus dem Folgenden einleuchtend, dafs diese Zahlen, welche das relative Gewichtsverhältnifs des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Amylon, im Zucker und im Gummi ausdrücken, zu einander in dem nämlichen Verhältnifs stehen, wie der Kohlenstoff und Wasserstoff in den verschiedenen Fetten.

$$44{,}91 : 6{,}11 = 79 : 10{,}99$$
$$42{,}58 : 6{,}37 = 79 : 11{,}8$$

Es ist hieraus klar, dafs durch ein einfaches Austreten von Sauerstoff, Amylon, Zucker und Gummi übergehen können in Fett, oder wenn man will in einen Körper, welcher genau die Zusammensetzung des Fetts besitzt. Nehmen wir in der That von der Formel des Amylon 9 Atome Sauerstoff hinweg, so haben wir in 100 Theilen:

C_{12}	79,4
H_{20}	10,8
O	9,8

Die nächste empirische Formel des Fetts ist C_{11} H_{20} O; sie giebt in 100 Theilen:

C_{11}	78,9
H_{20}	11,6
O	9,5

Nach dieser Formel würden sich von dem Amylon, die Elemente von 1 At. Kohlensäure und 7 Atome Sauerstoff getrennt haben.

Mit diesen beiden Formeln stimmt aber sehr nahe die von allen verseifbaren fetten Körpern überein.

Nehmen wir von drei Atomen Milchzucker C_{36} H_{72} O_{36} die Elemente hinweg von 8 Atomen Wasser und lassen wir 27 Atome Sauerstoff austreten, so haben wir C_{36} H_{64} O, eine Formel, welche ein genauer Ausdruck ist, für die Zusammensetzung des Cholsterins.

Digitized by Google

Gleichgültig, welche Ansicht man auch über die Entstehung der fetten Bestandtheile des Thierkörpers haben mag, soviel ist unläugbar gewifs, dafs die Wurzeln und Kräuter, welche die Kuh verzehrt, keine Butter enthalten, dafs in dem Heu und der Nahrung des Rindviehs kein Ochsentalg, in der Kartoffelschlempe, welche die Schweine bekommen kein Schweineschmalz und in dem Futter der Gänse und des Geflügels kein Gänsefett oder Kapaunenfett enthalten ist. Die grofsen Massen von Fett in dem Körper dieser Thiere erzeugt ihr Organismus und diese Thatsache ihrem wahren Werthe nach anerkannt, mufs von den Bestandtheilen der genossenen Nahrung, eine gewisse Quantität Sauerstoff in irgend einer Form austreten, denn ohne eine solche Ausscheidung von Sauerstoff kann kein Fett aus keinem einzigen Bestandtheil der Nahrung gebildet werden.

Die chemische Analyse giebt auf die bestimmteste Weise zu erkennen, dafs in den Nahrungsmitteln, die ein Thier verzehrt, sich eine gewisse Menge Kohlenstoff und Sauerstoff befinden, die in Aequivalenten ausgedrückt, folgende Reihe bilden.

Im Pflanzenfibrin, -Albumin, -Casein sind enthalten auf				120 Aeq. Kohlenstoff			36 Aeq. Sauerstoff		
Im Amylon	„	„	„	120	„	„	100	„	„
Im Rohrzucker	„	„	„	120	„	„	110	„	„
Im Traubenzucker	„	„	„	120	„	„	140	„	„
Im Gummi	„	„	„	120	„	„	110	„	„
Im Milchzucker	„	„	„	120	„	„	120	„	„

Nun sind aber in allen fetten Substanzen im Mittel

auf 120 Aeq. Kohlenstoff nur 10 Aeq. Sauerstoff enthalten.

Da nun der Kohlenstoff der fetten Bestandtheile des Thierkörpers von den Nahrungsmitteln stammt, indem es keine andere Quelle giebt, die ihn liefern könnte, so ist klar, in der Voraussetzung, das Fett entstehe aus Albumin, Fibrin oder Casein, dafs für je 120 Aeq. Kohlenstoff, die sich als Fett abgelagert haben, 26 Aeq. Sauerstoff von den Bestandtheilen dieser Nahrungsmit-

tel austreten müssen, es ist ferner klar, dafs wenn wir annehmen das Fett entstehe aus Amylon, so müssen 90 Aeq., aus Zucker 100, und aus Milchzucker 110 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden.

Es giebt also nur einen einzigen Weg, auf welchem die Fettbildung im Thierkörper möglich ist und dieser ist absolut der nämliche, auf welchem die Fettbildung in den Pflanzen vor sich geht, es ist eine Scheidung und Trennung des Sauerstoffs von den Bestandtheilen der Nahrungsmittel.

Der Kohlenstoff, den wir in den Samen und Früchten der Pflanzen in der Form von Oel und Fett abgelagert finden, er war früher ein Bestandtheil der Atmosphäre, er wurde als Kohlensäure von der Pflanze aufgenommen. Sein Uebergang in Fett wurde unter Mitwirkung des Lichtes durch die vegetative Lebensthätigkeit bewirkt, der gröfste Theil des Sauerstoffs dieser Kohlensäure kehrte als Sauerstoffgas in die Luft zurück.

Im Gegensatz zu dieser Lebensäufserung in der Pflanze wissen wir, dafs der Thierorganismus Sauerstoff aus der Luft aufsaugt und dafs dieser Sauerstoff in der Form einer Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung wieder austritt, wir wissen, dafs durch den Akt der Bildung von Kohlensäure und Wasser, die constante Temperatur des Körpers hervorgebracht wird, dafs ein Oxydationsprocefs die einzige und Hauptquelle der animalischen Wärme ist.

Mag das Fett in Folge einer Zersetzung des Fibrins oder Albumins, der Hauptbestandtheile des Blutes gebildet werden, mag es aus Amylon, aus Zucker, aus Gummi oder Milchzucker entstehen, das Resultat der Zersetzung mufs begleitet seyn, von einer Ausscheidung des Sauerstoffs von den Bestandtheilen dieser Nahrungsmittel, aber dieser Sauerstoff tritt nicht als Sauerstoffgas aus dem Thierkörper aus, eben weil er in dem Organismus selbst Stoffe vorfindet, welche die Fähigkeit haben, eine Verbindung mit ihm einzugehen; er tritt in der nämlichen Form aus, wie der durch Lunge und Haut aus der Luft aufgenommene Sauerstoff.

Man beobachtet leicht, in welchem merkwürdigen Zusammenhange die Fettbildung mit dem Respirationsprocefs steht.

Der abnorme Zustand, durch den Ablagerung von Fett in dem Thierkörper bewirkt wird, beruht, wie früher erwähnt worden, auf einem Mifsverhältnifs in der Menge des genossenen Kohlenstoffs und dem durch Haut und Lunge aufgenommenen Sauerstoff. Im normalen Zustande wird eben so viel Kohlenstoff ausgeführt, wie eingeführt, der Körper erhält kein Uebergewicht an kohlenstoffreichen und stickstofflosen Bestandtheilen.

Steigern wir die Zufuhr der kohlenstoffreichen Nahrungsmittel, so bleibt nur in dem Fall das normale Verhältnifs, wenn durch Bewegung und Anstrengung der Umsatz befördert, wenn in gleichem Grade die Zufuhr an Sauerstoff vermehrt wird.

Jede Art von Fettbildung ist stets die Folge eines Mangels an Sauerstoff, der zur Vergasung des im Ueberschusse zugeführten Kohlenstoffs unbedingt erforderlich ist. Dieser als Fett sich ablagernde Kohlenstoff, er zeigt sich bei dem Beduinen, bei dem Araber der Wüste nicht, der mit Stolz seine muskelstarken, magern, fettfreien, sehnenartigen Glieder dem Reisenden zeigt und in Liedern besingt, er zeigt sich aber bei der kärglichen Nahrung in den Kerkern und Gefängnissen als Aufgedunsenheit, er zeigt sich in dem Weibe des Orients und in den wohlbekannten Bedingungen des Mästens bei unsern Hausthieren.

Die Erzeugung von Fett beruht auf einem Mangel an Sauerstoff, allein in ihr, in der Fettbildung selbst, öffnet sich dem Organismus eine Quelle von Sauerstoff, eine neue Ursache der Wärmeerzeugung.

Der in Folge der Fettbildung freiwerdende Sauerstoff, er tritt aus dem Körper als eine Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung aus, mag nun dieser Kohlenstoff oder Wasserstoff von der Substanz selbst, die auch den Sauerstoff zuführte, oder mag er von einer andern Verbindung genommen worden seyn, es mufs

Digitized by

durch diese Kohlensäure- oder Wasserbildung ebensoviel Wärme entwickelt werden, wie wenn wir eine gleiche Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff in der Luft oder im Sauerstoffgas verbrannt hätten.

Wenn wir uns denken, dafs sich von 2 Aeq. Amylon 18 Aeq. Sauerstoff trennen, dafs sich diese 18 Aeq. Sauerstoff mit 9 Aeq. Kohlenstoff aus der Galle, z. B. zu Kohlensäure, verbunden hätten, so ist niemand zweifelhaft darüber, dafs in diesem Fall gerade so viel Wärme entwickelt werden mufs, wie wenn wir diese 9 Atome Kohlenstoff direct verbrannt hätten. In dieser Form wäre also diese Wärmeentwickelung in Folge der Fettbildung nicht bestreitbar; sie kann also nur für den Fall hypothetisch seyn, wo sich von einer und derselben Substanz Kohlenstoff und Sauerstoff in den Verhältnissen, wie in der Kohlensäure trennen.

Wenn wir z. B. voraussetzen, dafs sich von 2 At. Amylon, C_{24} H_{40} O_{20}, die Elemente von 9 At. Kohlensäure abscheiden, so würden wir eine Verbindung übrig behalten, welche auf 15 At. Kohlenstoff, 40 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff enthält:

$$C_{15}\ H_{40}\ O_2 + C_9\ O_{18} = C_{24}\ H_{40}\ O_{20}.$$

Oder wenn wir annehmen, dafs Sauerstoff aus Amylon in der Form von Kohlensäure und Wasser austritt, so würden wir bei Abscheidung der Bestandtheile von 6 At. Wasser und 6 At. Kohlensäure, die Verbindung C_{18} H_{28} O_2 übrig behalten.

Diese Form der Ausscheidung des Sauerstoffs festgestellt, bleibt zu entscheiden übrig, ob die austretende Kohlensäure und das Wasser in dem Amylon als solche enthalten waren, oder nicht.

War die Kohlensäure und das Wasser fertig gebildet in dem Amylon, so konnte die Trennung vor sich gehen, ohne von einer Wärmeentwickelung begleitet zu seyn, war hingegen der Kohlenstoff und Wasserstoff in einer andern Form in dem Amylon (oder der Verbindung, aus der sich das Fett gebildet haben mag) zugegen, so ist klar, dafs eine Aenderung in der Anordnung der Atome vor sich gegangen ist, in deren Folge

Digitized by Google

sich die Atome des Kohlenstoffs mit den Atomen des Sauerstoffs zu Kohlensäure und die des Wasserstoffs zu Wasser vereinigt haben.

Wir kennen nun eine grofse Anzahl von Umsetzungsprocesse ähnlicher Art, wo sich die Elemente der Kohlensäure und des Wassers von gewissen vorhandenen Verbindungen trennen, und wir wissen mit Bestimmtheit, dafs alle diese Zersetzungsweisen begleitet sind von einer Wärmeentwickelung, gerade so, wie wenn sich Kohlenstoff und Wasserstoff direct mit Sauerstoff verbinden.

Ein solches Austreten von Kohlensäure haben wir in allen Gährungs- und Fäulnifsprocessen, sie sind ohne Ausnahme begleitet von einer Entwickelung von Wärme.

In der Gährung einer zuckerhaltigen Flüssigkeit tritt in Folge einer Umsetzung der Elemente des Zuckers, eine gewisse Menge seines Kohlenstoffs und Sauerstoffs zu Kohlensäure zusammen, welche sich gasförmig abscheidet und als Resultat dieser Zersetzung haben wir eine sauerstoffarme, flüchtige brennbare Flüssigkeit, nämlich Alkohol.

Wenn wir zu zwei Atomen Zucker die Elemente treten lassen von 12 At. Wasser und von der erhaltenen Summe der Atome, 24 Atome Sauerstoff hinwegnehmen, so haben wir 6 At. Alkohol $(C_{24}\ H_{48}\ O_{24} + O_{12}\ H_{24}) - O_{24} = C_{24}\ H_{72}\ O_{12} =$ 6 At. Alkohol.

Diese 24 At. Sauerstoff reichen hin, um ein drittes Atom Zucker vollkommen zu verbrennen, seinen Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, und wir erhalten durch diese Verbrennung die 12 At. Wasser wieder, die wir hinzutreten liefsen, gerade so, als ob sie keine Rolle hierbei gespielt hätten.

$$C_{12}\ H_{24}\ O_{12} + O_{24} = 12\ CO_2 + 12\ H_2O.$$

Nach der gewöhnlichen Ansicht trennen sich von 3 At. Zucker, 12 Atome Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure; wir bekommen 6 At. Alkohol.

$$C_{36}\ H_{72}\ O_{36} = C_{24}\ H_{72}\ O_{12} + 12\ CO_2.$$

Man beobachtet leicht, dafs die Spaltung eines Körpers in

Digitized by Google

Kohlensäure und eine an Sauerstoff arme Verbindung völlig gleichbedeutend ist in ihrem Resultate einer Ausscheidung von Sauerstoff und einer Verbrennung von einem Theile des Substanz auf Kosten dieses Sauerstoffs.

Es ist wohlbekannt, dafs sich die Temperatur einer gährenden Flüssigkeit erhöht, und wenn wir annehmen, dafs ein Stückfafs Most = 600 Darmstädter Maas = 1200 Litres = 2400 ℔, 16 pCt. Zucker, im Ganzen 384 ℔ Zucker enthalten, so mufs während der Gährung dieses Zuckers eine Wärmemenge frei werden, welche derjenigen gleich ist, die sich bei der Verbrennung von 51 ℔ Kohlenstoff entwickelt.

Diefs ist ausdrückbar durch eine Wärmequantität, wodurch jedes Pfund der Flüssigkeit auf 165½ Grad erhoben werden kann, vorausgesetzt, dafs die Zersetzung des Zuckers in einem unmefsbaren Zeittheilchen vor sich ginge. Diefs ist bekanntlich nicht der Fall, die Gährung dauert 5—6 Tage und die 165½ Wärmegrade empfängt jedes Pfund Flüssigkeit, während eines Zeitraums von 120 Stunden. In der Stunde wird also eine Wärmemenge entwickelt, durch welche jedes Pfund Flüssigkeit um 1⁴⁄₁₀ Grad an Temperatur zunimmt, eine Erhöhung, welche durch äufsere Abkühlung im Keller, durch Verdunstung von Wasser und Alkohol beträchtlich herabgestimmt wird.

Die Fettbildung, mit bekannten analogen Erscheinungen der Trennung von Sauerstoff verglichen, ist demnach von einer Wärmeentwickelung begleitet; sie ersetzt dem thierischen Körper eine gewisse Menge des zu den vitalen Processen unentbehrlichen atmosphärischen Sauerstoffs und zwar in allen denjenigen Fällen, wo der durch Haut und Lunge eingeathmete Sauerstoff nicht hinreicht, um den vorhandenen und dazu geeigneten Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandlen.

Dieser Ueberschufs von Kohlenstoff, welcher in dem Körper zu einem Bestandtheil der Organe nicht verwendet werden kann,

er lagert sich in der Form von Talg oder Oel in Zellen ab und die Bildung dieses Fettes erklärt, woher es kommt, dafs in manchen Fällen der in der Form von Kohlensäure oder Wasserdampf ausgeathmete Sauerstoff mehr beträgt, wie das Sauerstoffgas, was in dem Athmungsprocefs aufgenommen wurde.

In jedem Momente des Lebens eines Thieres tritt Fettbildung ein, wo ein Mifsverhältnifs zwischen dem durch die Nahrung zugeführten Kohlenstoff und dem eingeathmeten Sauerstoff statt hat, es trennt sich Sauerstoff in Folge einer Umsetzung von vorhandenen Verbindungen, und dieser Sauerstoff tritt als Kohlensäure oder Wasser aus dem Körper aus. Die hierbei entwickelte Wärme trägt dazu bei, um die constante Temperatur des Körpers zu erhalten. Ein jedes Pfund Kohlenstoff, welches seinen Sauerstoff, mit dem es Kohlensäure bildet, von Materien erhielt, die in Fett übergingen, mufs so viel Wärme entwickeln, dafs man damit 200 Pfunde Wasser auf 39 Grade erheben kann.

In der Fettbildung schafft die Lebenskraft sich selbst ein Mittel, um dem Mangel an Sauerstoff und der zu den vitalen Processen nöthigen Wärme zu begegnen.

Die Erfahrung zeigt, dafs das Anbinden der Füfse bei dem Geflügel und eine mittlere Temperatur ein Maximum von Fettbildung nach sich zieht. Diese Thiere sind in diesem Zustande einer Pflanze vergleichbar, die im eminenten Grade die Fähigkeit besitzt, alle Nahrungsstoffe in Theile ihrer selbst zu verwandeln. Die im Ueberschufs zugeführten Blutbestandtheile werden zu Fleisch, zu Bestandtheilen der Gebilde, Amylon und die stickstofffreien Materien verwandeln sich in Fett. Bei dem Fettwerden auf Kosten stickstofffreier Nahrungsstoffe nehmen nur gewisse Theile des Organismus an Volumen zu; so ist die Leber einer gemästeten Gans 4—5mal gröfser, wie die einer ungemästeten, ohne dafs man damit sagen kann, dafs die Substanz der Leber selbst eine Zunahme erfahren hat. Während die Leber der ungemästeten Gans fest und elastisch ist, zeigt die der

Digitized by Google

gemästeten eine weiche schwammige Beschaffenheit; der Unterschied liegt lediglich in einer mehr oder minderen Erweiterung der Zellen, ausgefüllt durch Fett.

Nach dem Vorgehenden lassen sich die Nahrungsmittel der Menschen eintheilen in zwei Klassen: in *stickstoffhaltige* und in *stickstofffreie*. Die ersteren besitzen die Fähigkeit, in Blut überzugehen, den andern geht diese Eigenschaft ab.

Aus den Nahrungsmitteln, welche sich zur Blutbildung eignen, entstehen die Bestandtheile der Organe, die andern dienen im normalen Zustande der Gesundheit zur Unterhaltung des Respirationsprocesses. Die stickstoffhaltigen bezeichnen wir als *plastische Nahrungsmittel*, die stickstofffreien nennen wir *Respirationsmittel*.

Plastische Nahrungsmittel sind:	*Respirationsmittel sind:*
Pflanzenfibrin	Fett
Pflanzenalbumin	Amylon
Pflanzencasein	Gummi
Fleisch und Blut der Thiere.	die Zuckerarten
	Pectin
	Bassorin etc.
	Wein
	Bier
	Branntwein.

Als eine ganz allgemeine Thatsache, welcher bis jetzt keine einzige Erfahrung entgegensteht, haben die Untersuchungen ergeben, dafs alle stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen eine mit den Hauptbestandtheilen des Blutes gleiche Zusammensetzung besitzen.

Kein stickstoffhaltiger Körper, dessen Zusammensetzung abweicht von der des Fibrins, Albumins und Caseins, ist vermögend, den Lebensprocefs im Thier zu unterhalten.

Der Thierorganismus besitzt ohnstreitig die Kraft, aus den Bestandtheilen seines Blutes, die Substanz seiner Membranen und Zellen, der Nerven und des Gehirns, die organischen Bestandtheile der Rippen, Knorpel und Knochen zu erzeugen, allein sein Blut selbst mufs ihm, bis auf die Form, fertig gebildet dargeboten werden und wenn diefs nicht geschieht, so ist damit der Blutbildung und dem Leben eine Grenze gesetzt.

Von diesem Gesichtspunkte aufgefafst, ist es leicht erklärlich, woher es kommt, dafs die leimgebenden Gebilde, die Gallerte der Knochen und Häute, zur Ernährung und zur Unterhaltung des Lebensprocesses sich nicht eignen, denn ihre Zusammensetzung ist ungleich der des Fibrins und Albumins im Blute. Diefs will natürlich nichts anders sagen, als dafs die Organe in dem Thierkörper, welche die Blutbildung vermitteln, die Kraft nicht besitzen um eine Metamorphose in der Anordnung der Elemente der Gallerte (Leim- und Chondrin- gebenden Gebilde) zu bewirken. Die Fähigkeit, die Gallerte zu zerlegen und gewisse Bestandtheile derselben austreten zu machen, in der Weise, dafs sie wieder zu Albumin und Fibrin werden könnte, besitzt in der That der Organismus nicht, denn besäfse er sie, so liefse sich nicht begreifen, woher es kommt, dafs in dem Körper der Verhungernden, während alle der Auflösung fähigen Theile schwinden, keine Zelle, keine Sehne oder Membrane ihre Form und Beschaffenheit verliert. Alle Glieder des Körpers behalten ihren Zusammenhang, welchen sie den leimgebenden Gebilden verdanken.

Auf der andern Seite sehen wir, dafs von einem Knochen, den ein Hund verschluckt hat, nur die Knochenerde wieder abgeht, dafs die Gallerte in seinem Körper völlig verschwunden ist, die nämliche Beobachtung machen wir an Menschen, die als Nahrungsmittel verhältnifsmäfsig mehr Gallerte (in Fleischbrühe) als wie andere Stoffe geniefsen, dafs sie weder in dem Urin, noch

Digitized by Google

in den Faeces austritt, sie hat also offenbar eine Veränderung erlitten und in dem Körper zu gewissen Zwecken gedient.

Ohne selbst die Versuche zu sehen, ist es schwer, sich eine Vorstellung zu machen, mit welcher Kraft die Gallerte der Zersetzung durch Einwirkung der mächtigsten Agentien widersteht; nichts kann demohngeachtet gewisser seyn, als dafs sie in einer andern Form aus dem Körper wieder austritt, als die ist, in welcher sie genossen worden ist.

Für den Uebergang des Albumins in Blut, zu einem Bestandtheil eines fibrinhaltigen Organs läfst sich in der gleichen Zusammensetzung beider kein Widerspruch entnehmen. Wir finden im Gegentheile die Verwandlung eines löslichen und gelösten Stoffes in einen nichtlöslichen Träger der Lebensthätigkeit begreiflich und in chemischer Beziehung erklärt, eben weil sie in ihrer Zusammensetzung identisch sind. So ist denn die Meinung einer näheren Begründung nicht unwürdig, dafs die in Auflösung genossene Gallerte in dem Organismus wieder zur Zelle und zu Membranen, zu einem Bestandtheil der Knochen wird; dafs sie dazu dienen kann, um die leimgebenden Gebilde, welche eine Veränderung erlitten haben, zu erneuern und ihre Masse zu vermehren.

Und wenn die Kraft der Reproduktion im ganzen Körper sich mit dem Zustand der Gesundheit ändert, so mufs, wenn auch die Fähigkeit der Blutbildung die nämliche bliebe, die organische Kraft, durch welche die Bestandtheile des Bluts zu Membranen und Zellen werden, im Zustand der Krankheit nothwendig abgenommen haben; die Intensität der Lebenskraft, ihre Fähigkeit, Metamorphosen überhaupt zu bewirken, sie nimmt im Kranken in seinem Magen sowohl, wie in allen Theilen seines Körpers ab. In diesem Zustande zeigt die Pathologie, dafs die löslich gemachten leimgebenden Gebilde einen ganz entschiedenen Einflufs auf das Befinden des Körpers äufsern; in einer Form dargeboten, in der sie sich zur Assimilation eignen, dienen sie zur Ersparung

Digitized by Google

von Kraft, ähnlich so wie es für den Magen durch zweckmäfsig zubereitete Speise geschieht. Die Knochenbrüchigkeit bei den grasfressenden Thieren ist offenbar die Folge einer Schwäche in denjenigen Theilen des Organismus, welche bestimmt sind, die Metamorphosen der Blutbestandtheile in Zellensubstanz zu bewirken, und wenn die Angaben von Aerzten, die sich im Oriente aufgehalten haben, Vertrauen verdienen, so haben die türkischen Weiber in der Reisnahrung und in den häufigen Klystieren von Fleischbrühe die Bedingungen vereinigt zur Zellen- und Fettbildung.

Aus der bekannten Zusammensetzung der Bestandtheile des Blutes läfst sich analytisch ihr Uebergang in Zellen und Membrane, in Haut- und Horngebilde, so wie rückwärts in Choleinsäure, in Harnstoff und Harnsäure, Allantoin, Hippursäure entwikkeln; diese Untersuchungen, so wie die Belege zu dem Inhalt der vorhergehenden Vorträge, machen den Gegenstand einer „Organischen Chemie, angewandt auf Thierphysiologie“ aus, welche in einigen Monaten erscheinen wird.

Ueber Darstellung und Anwendung des Cyankaliums;

von *Demselben.*

Eine der besten Methoden der Darstellung des Cyankaliums beruht bekanntlich auf der Zersetzung des Blutlaugensalzes in der Rothglühhitze, sie führt aber mehrere Unbequemlichkeiten mit sich und man mufs den dritten Theil des Cyans, was sich im Blutlaugensalz befindet, verloren geben. Als eine Verbindung von 2 At. Cyankalium mit 1 At. Eisencyanür betrachtet, erleidet

Digitized by Google

das erstere beim Rothglühen keine Veränderung, das letztere wird aber in Kohleneisen unter Entwickelung von Stickgas zerlegt. Das entstehende Kohleneisen saugt wie ein Schwamm das schmelzende Cyankalium ein und man ist genöthigt, Auflösungsmittel, namentlich Weingeist zu Hülfe zu nehmen, um das gebildete Cyankalium eisenfrei und ohne Verlust zu gewinnen.

Da nun das Cyankalium Eigenschaften besitzt, die es zu einem höchst schätzbaren Mittel der Reduktion und Scheidung in der chemischen Analyse machen, so habe ich seine Darstellung zu vereinfachen gesucht.

Wenn man 8 Theile Blutlaugensalz auf einem heifsen Eisenblech stark trocknet (schwach röstet), sodann feingepulvert mit 3 Theilen trocknem kohlensaurem Kali innig gemengt in einen hessischen Tiegel, den man vorher schwach rothglühend macht, auf einmal einträgt und bei dieser Temperatur erhält, so schmilzt die Mischung anfänglich zu einem braunen Magma, unter lebhafter Gasentwickelung; nach einigen Minuten schon, wenn die flüssige Masse Rothglühhitze angenommen hat, sieht man die dunkle Farbe heller werden und beim fortgesetzten Schmelzen wird sie im Tiegel klar und bernsteingelb; steckt man von Zeit zu Zeit einen heifsen Glasstab hinein, so bleibt nach dem Herausziehen das Anhängende nach dem Erstarren anfänglich braun, später wird es gelb und zuletzt, zu Ende der Operation, ist die Flüssigkeit, welche am Glasstabe hängen bleibt, klar und farblos wie Wasser und erstarrt zu einer blendendweifsen krystallinischen Masse.

Während des Schmelzens bemerkt man braune Flocken in der flüssigen Mischung herumschwimmen, welche zuletzt sich schwammartig vereinigen und eine hellgraue Farbe annehmen. Nimmt man nun den Tiegel aus dem Feuer und läfst ihn etwas abkühlen, so geschieht es meistens, dafs sich das graue Pulver vollständig zu Boden setzt; durch ein- oder zweimaliges Um-

Digitized by Google

rühren mit dem Glasstabe, wird dieses Absetzen erleichtert. Die darüberstehende heifse geschmolzene Masse läfst sich nun mit der gröfsten Leichtigkeit in eine heifse Porzellanschaale ausgiefsen, ohne dafs bei einiger Vorsicht ein Körnchen des abgesetzten Pulvers mitfolgt.

In der von dem Eisen abgegossenen Masse hat man ein Gemenge von zwei Verbindungen, von welchem Cyankalium den Hauptbestandtheil ausmacht; die andere Verbindung ist cyansaures Kali. Beide sind darin im Verhältnifs von 5 At. Cyankalium auf 1 At. cyansaures Kali zugegen.

Der Vorgang bei der Schmelzung des Blutlaugensalzes mit kohlensaurem Kali ist folgender:

Im Anfang der Schmelzung zerlegt sich das Eisencyanür des Blutlaugensalzes mit dem Kali des kohlensauren Kali's in Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul, dem in stärkerer Hitze das Cyankalium allen Sauerstoff entzieht; in Folge dieser Reduction erhält man cyansaures Kali und reines metallisches Eisen.

Denken wir uns in der Mischung 2 At. Blutlaugensalz und 2 At. kohlensaures Kali, so haben wir in Summa an Bestandtheilen:

Blutlaugensalz. *Kohlensaures Kali.*

$$Cy_{12}\ Fe_2\ K_4 + K_2\ O_2,\ 2\ CO_2 = Cy_{12}\ Fe_2\ K_6\ O_2,\ 2\ CO_2$$

und wir erhalten nach dem Schmelzen:

Cyankalium. *Cyansaures Kali.* *Eisen.* *Kohlensäure.*

$$Cy_{10}\ K_3 + Cy_2\ O,\ KO, \quad Fe_2, \quad 2\ CO_2.$$

Wir erhalten von 2 At. Blutlaugensalz 5 At. Cyankalium, ein Viertel mehr also, wie beim Schmelzen in der Rothglühhitze für sich. Das cyansaure Kali, was ihm beigemischt ist, schadet zu keiner seiner Anwendungen, seine Gegenwart giebt sich leicht beim Uebersättigen dieses Cyankaliums mit einer Säure zu erkennen, es entsteht nämlich ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure, und in der Flüssigkeit findet man jetzt ein Ammoniaksalz.

Digitized by

Die Erklärung der Bildung des Cyankaliums unter den gegebenen Bedingungen ist nicht ganz richtig, weil das sich bildende kohlensaure Eisenoxydul sich vor der Reduktion, wie sonst für sich, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxyduloxyd zerlegt, auf dessen Kosten eine nicht bestimmbare Menge mehr cyansaures Kali, wie nach obiger Formel, gebildet wird.

Das rückbleibende metallische Eisen, so wie die Wände des Tiegels, sind mit Cyankalium bedeckt; zur Wiedergewinnung desselben ist es am vortheilhaftesten, alles Lösliche aus dem Tiegel mit kaltem Wasser hinwegzunehmen und die erhaltene Auflösung des Cyankaliums mit etwas Schwefeleisen zu erwärmen, was sich mit grofser Leichtigkeit darin auflöst.

Aus dieser Auflösung erhält man beim Verdampfen das Cyankalium als Blutlaugensalz wieder, in der Mutterlauge bleibt Schwefelkalium.

Darstellung von Blausäure.

Zur Darstellung von Blausäure ist dieses Cyankalium weit geeigneter, wie das Blutlaugensalz und man erhält bei einer sehr erleichterten Destillation eine weit gröfsere Ausbeute.

Wie man weifs, setzt sich bei der Destillation des Blutlaugensalzes mit verdünnter Schwefelsäure ein bläulich weifses Pulver ab, eine Verbindung von Cyan, Kalium und Eisen, deren Zusammensetzung dem Cyaneisenzink analog ist und durch die Formel $2\ Cfy + {}_3\left\{\begin{matrix}K\\Fe\end{matrix}\right.$ ausgedrückt wird. ($Cfy = Cy_6\ Fe$.)

Aus der Bildung und Zusammensetzung dieses Körpers ergiebt sich, dafs man aus 5 Atomen Blutlaugensalz, welche 30 Atome Cyan enthalten, nicht mehr Blausäure erhalten kann, als wie aus 9 Atomen Cyankalium, nämlich nur 18 Atome Blausäure, die andern 12 Atome bleiben in dem bläulichweifsen Eisenniederschlag.

Wenn man das Blutlaugensalz nach der gegebenen Methode in Cyankalium verwandelt, so erhält man aus 5 Atomen Blutlaugensalz 25 Atome Blausäure, also 7 Atome mehr.

Auf 1 Atom Blutlaugensalz wird gewöhnlich zur Zersetzung mit Schwefelsäure von letzterer ein Verhältnifs vorgeschrieben, was hinreicht um mit dem Alkali saures schwefelsaures Kali zu bilden; bei Anwendung von Cyankalium ist nur ein Atom Schwefelsäurehydrat nöthig.

Gleiche Theile Cyankalium und Schwefelsäurehydrat sind das beste Verhältnifs zur Darstellung der Blausäure; die Schwefelsäure reicht hin, um mit allem Kali neutrales schwefelsaures Kali und mit dem durch Zersetzung des cyansauren Kali's entstehenden Ammoniak, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd zu bilden. Das Cyankalium wird in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst, und die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure langsam in kleinen Portionen zugesetzt; vor jedem neuen Zusatz mufs das entstehende Aufbrausen abgewartet werden.

Darstellung von cyansaurem Kali.

Das (immer nach der beschriebenen Methode dargestellte) Cyankalium ist ein vortreffliches Mittel, um sich leicht und mit sehr geringem Verlust cyansaures Kali zu verschaffen. Am besten benutzt man hierzu die gewöhnliche Bleiglätte, die man vorher schwach glüht. Man bringt Cyankalium in einem hessischen Tiegel zum Flufs und trägt die gepulverte Glätte nach und nach hinein; das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reduzirt, was anfänglich als feines Pulver dem entstandenen cyansauren Kali beigemengt bleibt, bei stärkerer Hitze hingegen zu einem Regulus zusammenschmilzt. Man gieſst die geflossene Masse aus und kocht die feingepulverte Schlacke, die weiter nichts ist, wie cyansaures Kali, mit Weingeist so lange aus, als man nach dem Abkühlen der Auflösung noch Krystalle erhält, Zur Darstellung von Harnstoff ist die Krystallisation des Kalisalzes aus Alkohol nicht nöthig.

Cyankalium als Reduktionsmittel.

Es ist nicht leicht, sich eine Vorstellung über die aufseror-

dentliche Leichtigkeit zu machen, mit welcher das Cyankalium gewissen Metalloxyden und Schwefelverbindungen, den Sauerstoff oder den Schwefel entzieht; denn in dieser Eigenschaft steht es dem reinen Kalium am nächsten.

Die Darstellung des Cyankaliums und cyansauren Kali's giebt zwei Beispiele dieses Reduktionsvermögens ab. Die Eisenoxyde, mit Cyankalium zusammengeschmolzen, werden mit grofser Leichtigkeit reduzirt; das Eisen bleibt entweder als Pulver dem schmelzenden cyansauren Kali beigemischt, oder es sintert zu einem Schwamm zusammen.

Es liefse sich auf diese Reduktion ein Verfahren gründen, um den Metallgehalt eines Eisenerzes auf trockenem Wege durch eine einzige Operation auszumitteln. Wenn eine gewogene Quantität des Erzes in einem Porzellantiegel mit einem Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Kali einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so gehen Thonerde und Kieselsäure in die Schlacke ein, während das reduzirte Eisen durch Auslaugen mit kaltem Wasser davon getrennt und gewogen werden kann. Manganoxydul wird von Cyankalium nicht reducirt, es müfste, wenn es dem Eisenerz beigemischt wäre, in einer besonderen Operation bestimmt werden.

Streut man auf schmelzendes Cyankalium Kupferoxyd, so wird es augenblicklich mit Licht- und Wärmeentwickelung reduzirt; man erhält nach dem Auswaschen einen zusammenhängenden Kuchen von reinem regulinischen Kupfer.

Am schönsten gehen die Reduktionen von Zinnoxyd und Antimonoxyd von statten. Bei einer schwachen Rothglühhitze wird das Zinnoxyd zu einem glänzenden Regulus, der sich als eine wohlgeflossene Kugel von der Schlacke trennen läfst, und auf die nämliche Weise kann man Antimonoxyd oder antimonige Säure in Metall zurückführen.

Alle diese Reduktionen gehen bei einer schwachen, bei Tage nicht sichtbaren, Rothglühhitze vor sich, was den ganz beson-

Digitized by Google

deren Vortheil mit sich führt, dafs von den reducirten Metallen kein Theil durch Verflüchtigung verloren geht.

Schwefelzinn und Schwefelantimon werden bei gelindem Schmelzen mit Cyankalium vor dem Löthrohr sowohl, wie im Porzellantiegel mit ebenso grofser Leichtigkeit, wie die correspondirenden Oxyde reduzirt, in der Schlacke findet sich Schwefelcyankalium. Aber nicht blos auf trockenem Wege, sondern auch im aufgelösten Zustande besitzt das Cyankalium reduzirende Eigenschaften; mit einer Alloxanlösung vermischt entsteht z. B. binnen wenigen Sekunden ein schwerer, im Wasser kaum löslicher, krystallinischer Niederschlag von dialursaurem Kali.

Cyankalium als Scheidungsmittel.

Nickel, Kobalt und Mangan stehen sich bekanntlich in ihren Eigenschaften so nahe, dafs eine genaue quantitative Scheidung derselben mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist.

Nur in einer einzigen Form der Verbindung weicht das Nickel vom Kobalt in einer Weise ab, dafs sie sich als ein absolutes Scheidungsmittel benutzen läfst. Mit Cyankalium und überschüssiger Blausäure erwärmt, verwandelt sich Kobaltoxyd, oder ein Kobaltsalz, Chlorür u. s. w. in Kobaltcyanidkalium, dessen Auflösung in Wasser durch Kochen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, wie man aus den Beobachtungen L. Gmelin's weifs, nicht die geringste Zersetzung erfährt.

Nickeloxyd und die Nickelsalze werden von Cyankalium niedergeschlagen, dieser Niederschlag löst sich in einem Ueberschufs dieses Fällungsmittels mit gelber Farbe, und die entstandene Doppelverbindung von Cyannickel mit Cyankalium wird nicht durch Essigsäure, wohl aber durch verdünnte Schwefelsäure vollkommen zersetzt und das Cyannickel daraus wieder niedergeschlagen.

Wenn eine freie Säure-haltige Mischung von einem Kobalt- und Nickelsalze mit Cyankalium im Ueberschufs versetzt wird, so dafs sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst, so hat

Digitized by Google

man freie Blausäure, Cyankalium, Cyannickel und Kobaltcyanür in Auflösung, das letztere geht bei gelindem Erwärmen augenblicklich in Kobaltcyanidkalium über, setzt man nun in der Kälte verdünnte Schwefelsäure zu, so treten drei Fälle ein.

Waren Kobalt und Nickel in der Auflösung in dem Gewichtsverhältnifs von 2 Kobalt zu 3 Nickel (Verhältnisse, die ihren Atomgewichten in dem Kobaltcyanidnickel entsprechen) so ist der entstehende Niederschlag Kobaltcyanid-Nickel von bläulichweifser Farbe. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält weder Nickel noch Kobalt.

Enthält die Auflösung weniger Nickel als diesem Verhältnifs (2 Kobalt auf 3 Nickel) entspricht, so bleibt in der Auflösung eine gewisse Quantität Kobaltcyanidkalium gelöst, und der Niederschlag ist ebenfalls Kobaltcyanid-Nickel.

War in der Auflösung mehr Nickel vorhanden, so enthält der Niederschlag ein Gemenge von Cyannickel mit Kobaltcyanidnickel.

In dem ersten und zweiten Fall wird der durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstandene Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit in einem Kolben so lange im Sieden erhalten, bis man keine Spur mehr von entweichender Blausäure bemerkt, (oder man dampft ihn geradezu im Wasserbade zur Trockne ab) und sodann mit überschüssigem kohlensauren oder ätzenden Kali gelinde erwärmt; das Kobaltcyanidnickel wird hierdurch zerlegt in reines oder kohlensaures Nickeloxyd, was man auf einem Filter auswaschen, trocknen und wiegen kann, und in eine alkalische Flüssigkeit, die alles Kobalt enthält. Nach dem Abdampfen der letzteren, unter Zusatz von etwas Salpeter, bis zur Trockne und Glühen des trockenen Rückstandes, bleibt beim Uebergiefsen mit Wasser alles Kobalt als Oxyd zurück.

Dieses Verfahren ist bei allen Analysen der Kobalterze, worin also die Quantität des Kobaltes vorwaltet, anwendbar. Bei Nickelerzen, bei denen also die Kobaltmenge nur Minima betragen, mufs man die Vorsicht gebrauchen, zur Fällung der in

Digitized by Google

dem Cyankalium gelösten Cyanmetalle sich eines ziemlich starken Ueberschusses von Salzsäure zu bedienen und die Mischung mufs im geringsten Fall eine Stunde lang im Sieden erhalten werden.

Der entstandene Niederschlag enthält nämlich in diesem Fall Cyannickel beigemischt, das sich mit Kali in Cyankalium und Nickeloxyd zerlegt, aber dieses Cyankalium behält eine andere Portion Nickel in Auflösung.

Durch das Kochen des Niederschlags mit Salzsäure wird das Cyannickel zerlegt in Chlornickel und Blausäure, die durch das Sieden entfernt, der vollständigen Fällung nicht mehr hinderlich ist. Kobaltcyanid-Nickel wird durch siedende Salzsäure nicht angegriffen, so dafs man bei Kobaltgehalt auf eine vollständige Auflösung nicht zählen darf. Wenn man keine Blausäure mehr riecht, hat man übrigens das Kochen lange genug fortgesetzt.

Versuche, die Auflösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu scheiden, haben ein minder sicheres Resultat gegeben.

Bei diesem Verfahren ist noch Folgendes zu beachten:

Da das Cyankalium eine gewisse Menge cyansaures Kali enthält, so entsteht bei seiner Zersetzung durch eine Mineralsäure eine gewisse Quantität Ammoniaksalz, so dafs also nach dem Kochen und dem Zusatz von Aetzkali, Ammoniak aus der Flüssigkeit frei wird, was eine gewisse Quantität Nickeloxyd in Auflösung behält; durch minutenlanges Kochen oder durch stärkeren Zusatz von Aetzkali scheidet sich dieses Nickeloxyd vollständig ab.

Ganz dasselbe Scheidungsverfahren läfst sich zur Trennung des Mangans von Kobalt benutzen, nur kann man hierbei auf eine vollständige Auflösung des bei Zusatz von Cyankalium in der Mischung beider Metallsalze entstandenen Niederschlags nicht rechnen, der gröfste Theil des Mangancyanürs bleibt ungelöst zurück.

Digitized by Google

Man filtrirt den Rückstand ab und behandelt die Flüssigkeit, wie wenn man Nickel von Kobalt zu scheiden hätte.

Nicht minder vortheilhaft ist das Cyankalium zur Trennung des Chromoxyds von Eisenoxydul anwendbar.

Wird eine Mischung von beiden, die man zur Vorsicht um das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit zu haben, mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat (ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium leistet denselben Dienst), mit Cyankalium gefällt und ein Ueberschufs davon zugesetzt, so löst sich das Eisen augenblicklich als Blutlaugensalz auf und alles Chromoxyd bleibt zurück.

In manchen Fällen wird das Cyankalium zur Scheidung des Eisens von der Thonerde (wenig Eisen von viel Thonerde) mit Nutzen angewendet, da sich Eisenoxydul, sowie Schwefeleisen mit einer so grofsen Leichtigkeit in Cyankalium löst, Thonerde aber darin unlöslich ist.

Als ein ganz allgemeines Scheidungsmittel verdient das Cyankalium studirt zu werden; leider sind die vielen Doppelverbindungen, die es mit andern Cyaniden bildet, nur ihrer Zusammensetzung, aber nicht ihrem Verhalten zu Mineral- und Pflanzensäuren nach bekannt, so dafs diese ganze Untersuchung wieder vorgenommen werden mufs.

Ueber die Bildung der Ameisensäure im Terpenthinöl;

von *Fr. Weppen.*

Die saure Reaction des käuflichen Terpentinöls rührt von Ameisensäure her, welche man in dem zur Rectification des Oels angewandten Wasser leicht nachweisen kann.

Es läfst sich die Entstehung dieser Säure nicht anders erklären, als durch eine Oxydation des Oels an der Luft. Der Vorgang würde ganz einfach seyn können:

1 At. Terpenthinöl	=	5 C	8 H	+	10 O	=	
2 At. Ameisensäure	=	4 C	4 H	+	6 O		
1 „ Kohlensäure	=	1 C			2 O		
2 „ Wasser	=		4 H	+	2 O		

Es schien mir interessant, zu erforschen, ob sich diefs wirklich so verhielte, oder ob bei der Oxydation nicht noch andere Producte gebildet würden.

Da das Terpenthinöl sich an der Luft verhältnifsmäfsig nur langsam oxydirt, so suchte ich auf anderm Wege die Oxydation zu bewirken, indem ich dasselbe mit chromsaurem Blei und verdünnter Schwefelsäure destillirte.

Es war zu dem Ende entweder vorher durch Schütteln mit Wasser und etwas kohlensaurer Talkerde entsäuert, oder es wurde rectificirtes Terpenthinöl angewendet, das nicht sauer reagirte. Bald nachdem das Gemisch zum Kochen gekommen war, wurde das chromsaure Blei reducirt; mit dem Oele destillirte ein sauer reagirendes Wasser, worin sich Ameisensäure nachweisen liefs und zugleich entwickelte sich Kohlensäure, da Kalkwasser durch die Luft, die aus der tubulirten Vorlage entwich, stark getrübt wurde.

Die Verhältnisse der zur Destillation angewendeten Substanzen haben bedeutenden Einflufs auf die Quantität der gebildeten Ameisensäure. Zuweilen erhielt ich eine kaum merkliche Reaction des Destillats auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, dann einmal wieder war die Reduction sehr stark. In allen Fällen aber erhält man doch im Verhältnifs zu der Menge des Oels und des chromsauren Bleis nur wenig Ameisensäure, weil die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Erst nach mehrern Destillationen erhielt ich so viel Säure, dafs ich damit ein Blei-

Digitized by Google

salz darstellen konnte, aus dem ich sie mit Schwefelwasserstoff wasserfrei abschied. Ohne Mitwirkung von Schwefelsäure wird das chromsaure Blei vom Terpenthinöl nur sehr schwer reducirt, auch ist es nicht zweckmäfsig, statt des chromsauren Salzes Bleisuperoxyd anzuwenden.

Man kann die Destillation so weit fortsetzen, bis fast alles Wasser der verdünnten Schwefelsäure übergegangen ist. Das in der Retorte zurückbleibende Oel ist mehr oder weniger braun gefärbt, das übergegangene ist gelblich und riecht sehr ähnlich dem Oele des Römischen Kümmels.

Das gleichzeitige Erscheinen von Kohlensäure und Ameisensäure scheint zwar die oben gegebene Hypothese von dem Vorgange bei der Oxydation des Terpenthinöls zu unterstützen, doch konnte die Kohlensäure auch secundär aus der Ameisensäure gebildet seyn und die gleich folgenden Versuche deuten die Möglichkeit eines andern Processes an.

Müller hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dafs sich Terpenthinöl mit Bleiessig geschüttelt nach und nach braun färbt.

Brandes hat nachher gefunden, dafs dabei Sauerstoff absorbirt und eine Verbindung von Bleioxyd mit einem harzartigen Körper gebildet wird. Seine defsfalls angestellten Versuche finden sich im Centralblatt für 1837 pag. 741. Er giebt dort an, dafs keine solche Färbung stattfindet, wenn man Bleiglätte mit Terpenthinöl zusammenbringt, diefs ist jedoch ein Irrthum. Die Färbung tritt besonders in gelinder Wärme sehr bald ein, während eine starke Sauerstoffabsorption vor sich geht. Allmählich entfärbt sich das Oel wieder und man findet einen gelben, voluminösen Niederschlag statt des schweren, compacten Oxydes auf dem Boden des Gefäfses. Wenn man diesen abfiltrirt und so lange mit Alkohol auskocht und auswäscht, bis der durchgegangene Alkohol von Wasser nicht mehr getrübt wird, dann trocknet und den lockern, gelben Niederschlag in einer Röhre mit

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff zersetzt, so läfst sich durch Alkohol von dem entstandenen Schwefelblei ein harziger Körper ausziehen, dessen Auflösung sauer reagirt und beim Verdunsten in gelinder Sonnenwärme kleine Gruppen von zarten, weifsen Krystallen absetzt. Bei rascherem Abdampfen bilden sich keine Krystalle, sondern nur eine braune zähe Masse.

Die Analyse obiger Krystalle ist von meinem Freunde **Kolbe** im Göttinger Laboratorium gemacht.

0,175 Gr. gaben 0,349 Gr. Kohlensäure und 0,110 Gr. Wasser.
0,128 Gr. „ 0,250 Gr. „ „ 0,0805 Gr. „

Diefs giebt in Procenten:

	I. gefunden.		II. gefunden.		berechnet.		
C	55,14	—	54,00	—	53,95	=	18 C.
H	6,97	—	6,93	—	6,85	=	28 H.
O	37,89	—	39,07	—	39,20	=	10 O.

Bei der ersten Analyse ist zu bemerken, dafs eine zu hohe Temperatur beim Trocknen der Substanz wahrscheinlich die Bildung von etwas Wasser veranlafst hatte, daher der Ueberschufs an Kohlenstoff.

Dieser Körper ist offenbar ein anderer als der, welchen **Bromeis** durch Oxydation des Terpenthinöls und Colophons mit Salpetersäure darstellte (Annalen der Chemie Band XXXVII. Heft 3. pag. 297.). Die Auflösung der Krystalle in Alkohol schlägt die meisten Metallsalze nieder und wird durch Wasser gefällt. Durch Znsatz von Alkohol werden die Niederschläge wieder aufgelöst. Wenn man die gelbe Bleiverbindung aus dem das saure Harz abgeschieden wurde, noch feucht von dem zum Auswaschen angewendeten Alkohol einer etwas über den Siedpunct des Wassers gehenden Temperatur aussetzt, so verglimmt er sehr lebhaft und hinterläfst metallisches Blei.

Bromeis vermuthete, dafs sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl oder Colophon Oxalsäure bilde, er

Digitized by

konnte sie aber nicht auffinden; wenn ich dagegen den obenerwähnten gelben Bleiniederschlag, nachdem er durch Pressen von dem anhängenden Terpenthinöl entweder gröfstentheils, oder durch Auswaschen mit Alkohol gänzlich davon befreit war, mit Wasser auskochte, so löste diefs eine Bleiverbindung auf. Die Auflösung trübte sich bald an der Luft und setzte kohlensaures Blei ab. Sie konnte basisch ameisensaures Blei enthalten, gebildet durch die im rohen Terpenthinöl sich vorfindende Ameisensäure.

Ich versuchte nun, ob sich diese lösliche Verbindung auch wohl bilden würde, wenn man ein Oel anwendete, dem die Säure durch Schütteln mit Wasser und Magnesia entzogen war. Zuvor überzeugte ich mich, ob von der ameisensauren Magnesia nichts in dem Oele aufgelöst bleibe, indem ich es nachher mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak schüttelte. Es bildete sich auf diese Weise in der Auflösung der Reagentien eine kaum merkbare Trübung.

Es fand sich nun, dafs allerdings ein entsäuertes Oel, mit Bleioxyd behandelt, wieder eine in Wasser lösliche Bleiverbindung gab. Der gelbe Bleiniederscschlag wurde ausgepreſst, in gelinder Wärme getrocknet und nun wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die filtrirten Auflösungen wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt, die abgeschiedene Säure durch Digestion mit Bleiweifs wieder an Blei gebunden; diese Auflösung wurde concentrirt und nun wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das Filtrat enthielt Ameisensäure, erkennbar an ihren Reactionen auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, an der Färbung mit Eisenchlorid u. s. w.

Aus dem Terpenthinöle bildet sich also durch Oxydation an der Luft unter Mitwirkung von Bleioxyd Ameisensäure. Gleichzeitig scheint sich aber auch die obenerwähnte harzige Säure zu bilden. Wenn man annimmt, dafs 4 At. Terpenthinöl 14 At. Sauerstoff absorbiren, wenn man dann 1 At. Ameisensäure und

1 At. Wasser abzieht, so hat der Rest die Zusammensetzung des Harzes.

4 At.	Terpenthinöl	=	20 C	32 H	+	14 O
– 1 „	Ameisensäure	=	2 C	2 H	+	3 O
– 1 „	Wasser	=		2 H	+	1 O
			18 C	28 H	+	10 O.

Es fragt sich nun, ob die Oxydation des Terpenthinöls an der Luft ohne Mitwirkung von Bleioxyd in derselben Art stattfinde, ob sich dann neben Ameisensäure und Wasser auch dieselbe harzige Säure bilde? Diefs scheint nicht der Fall zu seyn. Wenn man nämlich rohes Terpenthinöl mit Wasser und kohlensaurer Magnesia schüttelt, so findet sich in dem Wasser eine Magnesiaverbindung aufgelöst, welche dureh Zusatz von Säuren einen weifsen, in Alkohol löslichen, Niederschlag giebt, und wovon die meisten Metallsalze, Quecksilberchlorid erst beim Erhitzen, gefällt werden. Mit essigsaurem Blei erhält man einen weifsen Niederschlag und wenn damit die Fällung aufgehört hat, so erhält man noch einen Niederschlag mit basisch essigsaurem Blei. Das erstere wurde so lange ausgewaschen, bis das durchgehende nicht mehr auf Blei reagirte, dann getrocknet und in einer Glasröhre mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Alkohol zog nun aus dem Schwefelblei ein sauer reagirendes Harz aus, das sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols theils in kleinen weifsen Gruppen mit Andeutung von Krystallisation, theils als braune, zähe Masse absetzte.

Da es schwer hielt, reine Krystalle zu erhalten, so hatte Kolbe die Güte, die Bleiverbindung selbst zu analysiren.

0,627 Gr. bei Zutritt der Luft geglüht, gaben ein Gemenge von PbO und Pb = 0,176 Gr. Das Bleioxyd wurde mit Essigsäure ausgezogen. Seine Gewichtsmenge folgt aus der Differenz zwischen jenem Gewichte und dem des übrig bleibenden metallischen Bleis, welches 0,097 Gr. wog. Wird dieses als Oxyd

Digitized by Google

berechnet = 0,104 Pb O, so beträgt der ganze Gehalt des geglühten Rückstandes an Pb O = 0,183 = 29,18 pCt. Bleioxyd.

0,404 Gr. Substanz auf gleiche Weise behandelt, gaben:

Pb + Pb O = 0,114.
— Pb = 0,058 = 0,063 Pb O.

Pb O = 0,056.

0,119 Pb O = 29,45 pCt. Pb O.

1) 0,187 Gr. Substanz gaben 0,311 CO_2 und 0,099 H_2O.
2) 0,285 Gr. „ „ 0,477 CO_2 „ 0,150 H_2O.

Diefs giebt in Procenten:

	I. gefunden.		II. gefunden.		berechnet.		
C	45,99	—	45,8	—	45,56	=	28 C
H	6,47	—	5,8	—	5,60	=	42 H
O	18,36	—	19,0	—	19,24	=	9 O
Pb O	29,18	—	29,18	—	29,60	=	1 Pb O.

Kolbe bemerkte, dafs die Bleiverbindung sowohl beim Erwärmen, als unter der Luftpumpe, den Geruch nach Terpenthinöl verbreitete, dafs daran also wohl noch etwas angehängt haben möge. Wenn demnach auch auf die Analyse kein grofser Werth zu legen ist, so geht doch daraus hervor, dafs der mit dem Bleioxyd verbundene Körper ein anderer ist, als der unter Mitwirkung der Bleiglätte aus dem Terpenthinöl gebildete. Nimmt man an, dafs die gegebene Zusammensetzung richtig sey, so würde der Vorgang bei der Oxydation des Terpenthinöls an der Luft sich nach folgendem Schema darstellen lassen:

6 At. Terpenthinöl	=	30 C	48 H	+	14 O
— 1 „ Ameisensäure	=	2 C	2 H	+	3 O
— 2 At. Wasser	=		4 H	+	2 O
		28 C	42 H	+	9 O =

1 At. des harzigen Körpers.

Digitized by Google

Nochmalige Untersuchung der Flüssigkeit der Ranula;

von *Leopold Gmelin.*

Vor einiger Zeit untersuchte ich die Flüssigkeit der Froschgeschwulst*) und fand, dafs sie in ihrer Zusammensetzung vom Speichel durchaus verschieden war. Sowohl um diese Verschiedenheit zu bestätigen, war die Wiederholung der Analyse mit einer von einem andern Kranken erhaltenen Flüssigkeit wünschenswerth, als auch wegen der auffallenden Erscheinung, dafs eine so kleine Menge Eiweifsstoff (höchstens 5 pCt.) im Stande war, der Flüssigkeit eine so dicke, fadenziehende Beschaffenheit zu ertheilen, während das viel flüssigere Blutserum 8 bis 10 pCt. Eiweifsstoff enthält. Mein Wunsch ist durch die Güte meines Freundes Chelius bereits erfüllt; er übergab mir eine neue Menge dieser Flüssigkeit, welche er von einem erwachsenen Kranken erhalten hatte.

Ihre Eigenschaften kommen mit denen der früher beschriebenen Flüssigkeit ganz überein; dieselbe Consistenz, so dafs bei dem Versuche, blofs einen Theil der Flüssigkeit in ein anderes Gefäfs überzugiefsen, die ganze Masse in einem dicken zähen Faden überflofs.

Sämmtliche Flüssigkeit, 4,965 Gramm betragend, wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft, wobei sie sich sogleich mit einer weifsen, geronnenen Haut überzog, während das Innere eine Zeitlang noch ziemlich klar und flüssig blieb. Nach völligem Austrocknen blieben nur 0,130 Gramm einer gelben, durchscheinenden häutigen Masse. Nachdem dieselbe erst mit heifsem Weingeist, dann mit heifsem Wasser erschöpft worden war, blieben 0,100 Gramm getrockneter Rückstand, der als geronnener Eiweifsstoff zu betrachten ist.

*) Annal. der Pharmacie Bd. 34, S. 95.

Der weingeistige Auszug liefs beim Abdampfen am meisten Rückstand, der wässerige nur wenige Milligramme, das bräunlichgelbe, durchsichtige, klebrige weingeistige Extract liefs beim Auflösen in Wasser eine Spur talgartiges Fett. Die hiervon abfiltrirte wässrige Lösung gab mit Galläpfeltinctur viele feine hellbraune Flocken, fällte nicht den Sublimat, erzeugte mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag von Chlorsilber, färbte salzsaures Eisenoxyd nur sehr wenig stärker gelb und bläute sehr schwach geröthetes Lackmus. Die übrige Lösung abgedampft und geglüht liefs einen nur schwach alkalisch reagirenden Rückstand.

Das wässrige Extract war bräunlich und durchscheinend und löste sich in Wasser zu einer etwas getrübten gelblichen Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirte und nicht durch Galläpfel-Tinctur, dagegen durch gröfsere Mengen von Weingeist in zarten Flocken gefällt wurde.

Hiernach enthielt die Flüssigkeit der Ranula:

löslichen Eiweifsstoff, durch grofse Zähigkeit ausgezeichnet	2,02
durch Weingeist: Eine Spur talgartiges Fett osmazomartige Materie, viel Kochsalz (oder Chlorkalium) und vielleicht eine Spur essigsaures Alkali . . .	0,64
durch Wasser: Speichelstoffartige Materie und kohlensaures Alkali	
Wasser	97,34
	100,00

Also auch bei dieser Flüssigkeit, wie bei der vorigen, völlige Verschiedenheit vom Speichel; kein schwefelblausaures Alkali, nur eine geringe Menge speichelstoffartige Materie und dagegen vorzugsweise Eiweifsstoff. Aber dieser beträgt nur 2 pCt., wiewohl die Flüssigkeit eben so dick war, wie die früher untersuchte, welche gegen 5 pCt. Eiweifsstoff enthielt. Da sich die eiweifsstoffreichen thierischen Flüssigkeiten, wie Blutwasser, minder consistent zeigen, so ist anzunehmen, dafs die Flüssigkeit der Ranula entweder

Digitized by Google

noch eine andere Materie enthält, welche zum dickflüssigen Zustande beiträgt, oder dafs der Eiweifsstoff derselben ein eigenthümlicher ist.

Ueber Lithofellinsäure;

von Apoth. *Heumann* in Bayreuth.

Herr Professor Goebel fand in einem Gallen-Concremente von unbekannter Abstammung eine neue organische Säure, die er Lithofellinsäure nannte; von den Herren Dr. Will u. Ettling, sowie von Hrn. Prof. Wöhler, wurde die chemische Constitution derselben ausgemittelt (s. Annalen der Chemie u. Pharmacie Band XXXIX. S. 237. u. Bd. XLI. S. 150).

Diese Säure bildet den Hauptbestandtheil der in früherer Zeit unter dem Namen Bezoar orientale als Arzneimittel geschätzten Concretionen, die sich zuweilen in dem Magen wilder Ziegen (Antilopen) vorfinden. Durch Kochen mit Aetzlauge und Fällen der filtrirten Auflösung durch irgend eine Säure, wird die Lithofellinsäure aus dem Bezoar im unreinen Zustande erhalten*).

Der zu nachstehenden Versuchen verwendete Bezoar war nur noch in Bruchstücken, die indefs deutlich die Kugelform des ganzen erkennen liefsen, vorhanden. Sie bestanden aus concentrisch schaaligen Schichten von verschiedener Dicke, die Farbe derselben war olivengrün, die Aufsenfläche wachsglänzend, sie waren leicht zerreiblich und das gelbgrüne Pulver besafs weder Geschmack noch Geruch. Neben den eben beschriebenen Bruchstücken fanden sich kugelige erdige Massen von schmutzigweifser

*) Die Vermuthung des Herrn Professor Wöhler, dafs der von Herrn Professor Goebel und ihm selbst untersuchte Gallenstein, ein Bezoar seyn möge, findet insofern eine Bestätigung, als der im Obigen untersuchte Körper als Bezoar in den Besitz des Herrn Heumann gelangte.
Die Red.

Farbe, die ohne Zweifel den Kern der Bezoar-Kugel gebildet hatten, denn an der Oberfläche einiger dieser Kerne war eine dünne, glänzend grüne Schicht von organischer Substanz wahrzunehmen. Beim Zersägen zeigten sie eine strahligkrystallinische Struktur, im Mittelpunkt fand sich als Rudiment bei einigen ein Stückchen Pflanzenfaser, bei einigen ein Quarzkorn. Für sich auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, wurden sie weifs gebrannt und sie leuchteten mit weifsem Licht, ohne jedoch zu schmelzen. Verdünnte Salpetersäure löste sie unter Kohlensäure-Entwickelung und Hinterlassung von Flocken organischer Materie auf; in der Auflösung waren Phosphorsäure, Kalkerde und Talkerde vorhanden, das Pulver derselben mit Aetzlauge erhitzt, entwickelte Ammoniak. Das specifische Gewicht des Bezoars war bei 6,25° C. = 1,15.

Im Platinlöffel erhitzt schmilzt er und verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand.

Gegen Wasser, Salzsäure, Essigsäure, so wie gegen Weinsteinsäure, Citronensäure verhält er sich völlig indifferent.

Salpetersäure von 1,23 specifischem Gewicht verwandelt das Pulver desselben unter Entwickelung von salpetriger Säure in ein Harz von citrongelber Farbe, dieses ist im getrockneten Zustand leicht zerreiblich, löst sich vollständig in Alkohol und wird durch Wasser aus dieser Lösung als ein gelbes, dem Glas adhärirendes Pulver gefällt.

Alkohol von 0,821 spec. Gew. löst den gepulverten Bezoar bis auf einen geringen Rückstand von trocknem Gallenschleim in der Siedhitze auf, die Lösung röthet blaues Lakmuspapier; aus der stark verdünnten Lösung werden beim langsamen Verdunsten Krystalle von durch Gallenfarbstoff gefärbter Lithofellinsäure erhalten, während eine concentrirte Lösung die Säure als Pulver fallen läfst.

Unter Entwicklung eines Geruchs, der an den der Ambra erinnert, wird der gepulverte Bezoar von Aetzkalilauge aufge-

Digitized by Google

löst, es hinterbleibt ein nicht unbedeutender Rückstand in grünen Flocken; dieselben, auf einem Filter gesammelt, verhalten sich, wie durch die Farbstoffe der Galle gefärbter Gallenschleim.

Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung fällt Salzsäure die Lithofellinsäure in Flocken. Diese auf einem Filter gesammelt und gut gewaschen, stellen getrocknet, eine weifse oder schwach gelbliche, erdige, abfärbende, leicht zerreibliche Masse dar, ohne Geruch und Geschmack. Die so erhaltene Säure ist indefs nicht als rein zu betrachten, es hängt ihr noch etwas Farbstoff an; durch wiederholtes Lösen in Aetzlauge und Fällen mit Salzsäure wird sie als ein völlig weifses Pulver erhalten, das in Alkohol kochend gelöst, beim langsamen Verdunsten der stark verdünnten Lösung farblose Krystalle von Lithofellinsäure liefert.

Aether löst letztere, beim langsamen Verdunsten des Aethers werden Krystalle erhalten.

Wird die Lithofellinsäure in einer Glasretorte erhitzt, so geht in die Vorlage eine geringe Menge wäfsriger Flüssigkeit, die blaues Lakmuspapier stark röthet, über; später erscheinen schwere, weifse Dämpfe, die sich zu einem gelben Oele, von durchdringend brenzlichem Geruch, condensiren; dasselbe röthet ebenfalls Lakmuspapier, nach längerer Zeit trocknet es zu einem harzartigen Körper aus. Derselbe ist leicht in Alkohol löslich und aus der Lösung scheidet sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, das Oel in Tropfen unverändert aus. Das Harz mit Aetznatronlauge gekocht, giebt eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Erkalten die Harzseife als eine zusammenhängende flockige Masse abscheidet, dieselbe ist vollständig in Wasser löslich, aus der wässrigen Lösung fällen Säuren einen pulverigen Niederschlag.

Die Lithofellinsäure entwickelt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure, das lithofellinsaure Kali und Natron stellen amorphe, gummiartige Massen dar. Lithofellinsaurer Baryt wird

erhalten, wenn kohlensaurer Baryt mit in Wasser vertheilter Säure erhitzt wird, die Auflösung gelinde abgedampft liefert denselben in Krystallen, welche leicht in Weingeist gelöst werden; während des freiwilligen Verdunstens der weingeistigen Lösung des lithofellinsauren Baryt's sind Oeltropfen bemerkbar, die zuletzt zu einer krystallinischen Rinde erstarren.

Ueber die Bereitung des chlorsauren Kali's;

von *Th. Graham.*

Zur Gewinnung des chlorsauren Kalis sind zwei Methoden im Gebrauch. Sie bestehen darin, dafs man Chlorgas durch eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali oder von Aetzkali leitet. In dem ersteren Fall geht die Absorbtion des Gases rasch und vollkommen vor sich, bis die Hälfte des alkalischen Salzes zersetzt ist, der Rest aber, der in doppelt kohlensaures Salz übergegangen ist, läfst sich viel schwieriger zersetzen. Man mufs das Chlor im Ueberschufs anwenden und es erzeugt sich immer unterchlorigsaures Kali, welches der Auflösung die Fähigkeit ertheilt, Indig zu entfärben. Es ist ferner nothwendig, die Flüssigkeit lange im Kochen zu erhalten, um das Salz in Chlorkalium und in chlorsaures Kali umzuwandeln, was einen bedeutenden Verlust an Sauerstoff und folglich an chlorsaurem Salz herbeiführt.

Nimmt man dagegen ätzendes Alkali, so geht die Absorbtion des Chlors ohne Unterbrechung vor sich; die Flüssigkeit enthält aber, einmal gesättigt, viel unterchlorigsaures Kali und wird stark bleichend. Es ist ebenfalls ein längeres Kochen nothwendig und ein entsprechender Verlust an chlorsaurem Salz die Folge.

Das folgende Verfahren ist mit diesen Nachtheilen nicht behaftet: Man unterwirft ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und einem Aequivalent trockenem Kalkhydrat der Einwirkung

Digitized by Google

des Chlors. Dieses Pulver absorbirt das Chlor mit grofser Energie; die Temperatur erhebt sich über die des siedenden Wassers und es entweicht viel Wasserdampf. Wenn die Sättigung vollendet ist, kann man das Gemenge schwach erhitzen, um Spuren von vielleicht gebildetem unterchlorigsaurem Salz zu zersetzen. Aller Kalk ist in kohlensaures Salz, das Kali aber in chlorsaures Kali und in Chlorkalium übergegangen. Die Auflösung der Salze ist neutral, ohne Beimengung von Kalk und nicht bleichend*). Man krystallisirt das chlorsaure Kali nach dem gewöhnlichen Verfahren. Befeuchtetes kohlensaures Kali absorbirt das Chlor sehr gut ohne Beimengung von Kalk; es ist selbst einer Auflösung in Wasser vorzuziehen; die Absorbtion wird aber langsamer, sowie das Salz doppelt kohlensauer geworden ist; es entsteht alsdann viel Bleichkali. Bei dem obigen Verfahren ist es nicht wahrscheinlich, dafs das kohlensaure Kali durch den Kalk vor der Einwirkung des Chlors auf das Gemenge zersetzt wird, in dem Moment aber, wo dieses Gas anfängt einzuwirken, bemächtigt sich der Kalk der Kohlensäure und die Zersetzung geht bis zu Ende gleichmäfsig vor sich.

Dieses Princip, ein secundäres Agens als Beförderungsmittel einer Verbindung zu gebrauchen, ist noch vieler anderer Anwendungen fähig. Eine davon bezieht sich auf die Reinigung des Steinkohlengases von dem beigemengten Schwefelwasserstoff. Bekanntlich wird zu diesem Behuf trockenes oder schwach befeuchtetes Kalkhydrat angewendet; das Gas wird aber davon, lange vor der Sättigung, nicht mehr absorbirt. Mengt man nun den gelöschten Kalk mit 1 Aeq. krystallisirtem Glaubersalz, so wird die Einwirkung viel kräftiger und dauert bis von jedem Aeq.

*) Durch Einleiten von Chlorgas in eine Mischung von 1 Aeq. Chlorkalium und 6 Aeq. Kalkhydrat, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, wird in dem chem. Laboratorium zu Giefsen das chlorsaure Kali schon seit mehreren Jahren dargestellt; aller Kalk wird hierbei in Chlorcalcium, alles Chlorkalium in chlorsaures Kali verwandelt. Die Red.

Digitized by Google

Kalk zwei Aeq. Schwefelwasserstoff absorbirt sind. Diefs rührt daher, weil der Kalk, unter dem Einflufs des sauren Gases, das schwefelsaure Natron zersetzt; es entsteht Gyps und die Schwefelwasserstoffsäure verbindet sich mit dem ätzend gewordenen Natron. Man könnte das Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, welches das Resultat dieser Reaction ist, auf Soda benutzen.

Analyse der Meteorsteine von Ivan;

von *Jos. Redtenbacher.*

Aus verschiedenen Nummern der Wiener und Augsburger allgem. Zeitung ist bekannt, dafs am 10. August vorigen Jahres, um 10 Uhr Abends, in der Nähe des Dorfes Ivan, Oedenburger Comitat in Ungarn, bei dunklem Himmel und tiefer Finsternifs ein kurzer aber starker Platzregen gefallen sey, mit dem zugleich kleine bohnen- oder schrotgrofse, schwärzliche Steine auf die Erde niederfielen.

Herr v. Reichenbach, der sich zuerst nach erhaltener Nachricht an Ort und Stelle verfügte und diese meteorische Erscheinung durch Zeugenaussagen sich bestätigen liefs, gab in der Wiener Zeitung Nr. 276 eine umständliche Erzählung davon und interpretirte die damals noch wenig gekannte Erscheinung auf eine geistreiche Weise. Reichenbach beschrieb darin diese Steine vollständig, wie folgt: Sie sind meist von der Gröfse eines mittleren Schrotkorns, viele jedoch so stark wie Erbsen, auch wie Bohnen, nicht wenige so klein, wie ein Stecknadelkopf, ein Mohnsamenkorn. Ihrer Substanz nach sind sie von allen mit Sicherheit bekannten Meteoriten gänzlich verschieden, und kein Kenner wird sie für Meteorsteine halten. Sie gleichen vielleicht selbst nahe dem Eisenerze, das unter dem Namen Bohnerz bekannt ist. Ihre Farbe ist schwarzbraun mit einem Stich ins gelbliche, ins olivene, auch ins dunkelblaue, wie är-

Digitized by Google

mere und reichere Bohnerze. Ihr specifisches Gewicht wechselt zwischen 2—3. Sie sind nicht sehr hart und können von einem festen Daumennagel zerbrochen werden. Der Form nach sind sie sphäroidisch, doch häufig stumpfeckig und unregelmäfsig. Die Textur ist in der Regel concentrisch, wie die meisten Bohnerze. Bisweilen sind sie auch porös, öfters auch aus zwei verschiedenen Gemengen zusammengesetzt, die man mechanisch trennen kann. Der Hauptmasse nach werden sie aus Eisenoxydul-Oxyd, Eisenoxydhydrat bestehen, dem etwas Kieselerde, Thonerde und Mangan beigesellt ist. Herr Rumler und Herr Schrötter haben gleichzeitig eine qualitative Analyse vorgenommen und die oben genannten Bestandtheile der Hauptsache nach bestätigt.

Die Steine, die ich einer Analyse unterwarf, wurden mir durch Hrn. Hofrath v. Schreibers und Hrn. v. Reichenbach zugeschickt und stimmten mit der oben angeführten Beschreibung vollkommen überein.

Es wurden Stücke ausgewählt, die an der Oberfläche keine gelbe Krusten zeigten, sonst wurden sie ohne weitere Auswahl gepulvert und bei 100° C. getrocknet, wodurch sie 5,9 Procent hygroscopisches Wasser verloren. 1,170 Gr. bei 100° C. getrockneter Steine so lange geglüht, als sie noch am Gewichte verloren, zeigten 0,100 Gr. oder 8,55 Procent Verlust. Dieser Glühverlust ist aber nicht blos Wasser, sondern auch Kohlensäure vom kohlensauren Kalk und Sauerstoff vom Manganoxyd. Das fortgehende Wasser riecht schwach brenzlich, zeigt übrigens weder saure noch alkalische Reaction, noch ist darin so wenig, wie im Pulver des Minerals Ammoniak nachzuweisen.

1,4575 Gr. etwas über 100° C. getrockneter Steine wurden mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, sie entwickelten eine reichliche Menge Chlor. 0,832 Gr. blieben als unlöslicher Sand zurück, die abfiltrirte Flüssigkeit gab 0,066 Gr. Thonerde, 0,271 Gr. Eisenoxyd, 0,203 Gr. Manganoxydoxydul, 0,057 kohlensaure

Kalkerde, Spuren von Bittererde, keine Alkalien. Diefs beträgt in 100 Theilen:

Sand	57,08
Thonerde	4,53
Eisenoxyd	18,59
Manganoxyd	14,41
Kohlensaure Kalkerde	3,91
Wasser und Verlust	1,48
	100,00.

Die Zahlen der Analyse auf diese Weise dargestellt, erlauben kein Urtheil über die chemische Constitution des untersuchten Minerals, da das Ganze als ein Gemenge von Sand, kohlensaurem Kalk und Hydraten von Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde erscheint. 0,210 Gr. Manganoxyd verlieren, indem sie sich durch Glühen in Manganoxydoxydul verwandeln 0,007 Gr. Sauerstoff, ferner verlieren 0,057 Gr. kohlensaure Kalkerde, indem sie sich in Aetzkalk verwandeln 0,025 Gr. Kohlensäure. 1,170 Gr. bei 100° C. getrocknete Steine verloren aber durch Glühen 0,100 Gr. Die oben gefundene Menge 1,436 Gr. der festen Bestandtheile, sammt der durch einen besonderen Versuch gefundenen Menge Wassers hätten daher durch Glühen 0,126 Gr. verloren, bestehend aus: 0,007 Gr. Sauerstoff vom Manganoxyd, 0,025 Gr. Kohlensäure vom Kalk und 0,094 Gr. Wasser.

1,530 Gr. Meteoriten enthielten also:

			in 100 Theilen:
Sand	0,832	—	54,38
Thonerde	0,066	—	4,31
Eisenoxyd	0,271	—	17,71
Manganoxyd	0,210	—	13,73
Kohlensaure Kalkerde . . .	0,057	—	3,73
Wasser	0,094	—	6,14
	1,530	—	100,00.

Digitized by Google

werden davon der Sand und die kohlensaure Kalkerde abgezogen, so hat man:

		in 100 Theilen.		Sauerstoff	
Eisenoxyd . .	0,271	— 42,28	—	12,9	27,6
Manganoxyd .	0,210	— 32,77	—	9,9	
Thonerde . .	0,066	— 10,30	—	4,8	
Wasser . . .	0,094	— 14,66	—	13,0	
	0,641 Gr.	— 100,00.			

Der Sauerstoff der Basen zu dem des Wassers verhält sich also wie 2 : 1 oder wie 6 : 3, diefs Verhältnifs kann man sich vorstellen durch die Formel $= 2\ (M_2\ O_3) + 3$ Aq., entsprechend dem Eisenoxydhydrate $2\ (Fe_2\ O_3) + 3$ aq. in welchem an der Stelle des zweiten Atomes Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde sich befindet.

Einige Versuche dienen noch um obige Resultate zu erläutern. Der als Sand aufgeführte Bestandtheil, in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, war keine chemisch gebundene Kieselerde, denn in kohlensaurer Natronlösung wurde durch Kochen nichts aufgelöst. Seine Zusammensetzung wird eine besondere Analyse zeigen.

Das Eisenoxyd zeigte vor dem Löthrohr keine Phosphorsäure, ebensowenig die Thonerde auf nassem Wege nach der Methode von Berzelius untersucht. Ein zweiter Versuch, bei welchem die mit Ammoniak gefällten Basen mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgezogen, mit Salpetersäure neutralisirt und mit Bleisalz versetzt wurden, gab ebenfalls keine Phosphorsäure.

Wurde das Pulver der Meteoriten mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so entstand in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Ferrocyankalium ein reichlicher blauer Niederschlag, durch Ferridcyankalium aber keine Farbenänderung, es war also kein Eisenoxydul darin.

Wurde dasselbe Pulver mit Salpetersäure aufgelöst und mit

Digitized by

Chlorbarium versetzt, so entstand kein Niederschlag, es war also keine Schwefelsäure darin.

Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Chlor, es war also Manganoxyd oder Manganhyperoxyd darin enthalten, es entstand ein kaum merkliches Aufbrausen von der kohlensauren Kalkerde.

Eine zweite Analyse von einer andern Sendung der Meteoriten gab andere Verhältnisse der Bestandtheile; Thonerde, Eisen- und Manganoxyd wurden durch längere Digestion mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Untersuchung auf Phosphorsäure benutzt, daher keine Kalkerde bestimmt.

1,170 Gr. Meteoriten gaben 0,733 Gr. Sand, 0,073 Gr. Thonerde, 0,135 Gr. Eisenoxyd, 0,134 Gr. Manganoxyd, 0,095 Gr. Wasser, Kalkerde und Verlust; oder in 100 Theilen:

Sand	62,65
Thonerde	6,24
Eisenoxyd	11,53
Manganoxyd	11,45
Kalkerde Wasser und Verlust	8,13
	100,00

nach Abzug des Sandes und von 3,91 Procent Kalkerde in 100 Theilen:

			Sauerstoff		
Eisenoxyd	34,35	—	10,5	29,5 : 11,5 = 6 : 2	
Manganoxyd	34,09	—	10,3		
Thonerde	18,58	—	8,7		
Wasser	12,98	—	11,5	2 (M_2 O_3) + 2 aq.	
	100,00.				

Ein dritter Versuch gab 65,7 Procent in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Sand. Um diesen einer Analyse zu unterziehen, wurde er in Flufssäure aufgelöst, mit Schwefelsäure die Kiesel-

erde mit Fluor in Verbindung verflüchtigt und die Auflösung der schwefelsauren Basen auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

1,940 Gr. dieses Sandes gaben: 0,329 Gr. Thonerde, 0,076 Gr. Eisenoxyd, 0,015 Gr. Manganoxydoxydul, 0,018 Gr. kohlensaure Kalkerde, ferner 0,097 Gr. schwefelsaure Alkalien. Diese gaben aber 0,146 Gr. schwefelsauren Baryt, 0,029 Gr. schwefelsaure Magnesia, 0,1325 Gr. Kaliumplatinchlorid; also in 100 Theilen:

			Sauerstoff	
Thonerde	= 16,96	—	7, 9	9,4
Eisenoxyd	= 3,92	—	1, 2	
Manganoxyd	= 0,83	—	0, 3	
Kalkerde	= 0,52	—	0,15	0,7
Bittererde	= 0,52	—	0,20	
Kali	= 1,34	—	0,23	
Natron	= 0,57	—	0,15	
Kieselsäure und Verlust .	= 75,34	—		39,1
	100,00.			

Der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen mit 3 At. Sauerstoff und mit 1 At. Sauerstoff verhält sich also wie 39 : 9 : 1, oder durch eine Formel versinnlicht: $MO, SiO_3 + 3 (M_2 O_3, 4 SiO_3)$. Diese Formel zeigt deutlich, dafs der Sand Pulver von Mineralien verschiedener Arten ist, wahrscheinlich ein Gemenge aus Quarz und Feldspathstücken. Der procentische Gehalt an Basen mit 3 Atom Sauerstoff ist wirklich übereinstimmend mit dem Feldspath.

Die Meteoriten enthalten an der Oberfläche gelbliche Krusten, die weich und zerreiblich einer thonigen Masse ähnlich sind. Sie wurden bei 100° C. getrocknet und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. 2,2795 Gr. Hüllensubstanz gab: 1,575 Gr. Sand, 0,355 Gr. Thonerde, 0,256 Gr. Eisenoxyd, 0,012 Gr. kohlensaure Kalkerde, 0,017 Gr. phosphorsaure Bittererde; in 100 Theilen:

Sand	69,09
Thonerde	15,57
Eisenoxyd	11,23
Kalkerde	0,29
Bittererde	0,26
Wasser und Verlust	3,56
	100,00.

Werden aber Kalk und Bittererde als kohlensaure Salze berechnet und so wie der Sand abgezogen, so hat man:

		Sauerstoff		
Thonerde	52,24	24,4	$Al_2O_3 : Fe_2O_3 : Aq. =$	
Eisenoxyd	37,66	11,6	6 : 3 : 2 =	
Wasser	10,00	9,0	$2(Al_2O_3) + Fe_2O_3 + 2Aq.$	
	100,00.			

Dieser Ausdruck fordert 51,7 Thonerde, 38,3 Eisenoxyd und 9,0 Wasser.

Man kann von den vorausgeschickten Analysen ausgehend in der Zusammensetzung dieser Meteoriten keine Uebereinstimmung mit den bisher bekannten Meteorsteinen finden, auch Bohnerze und Raseneisensteine haben andere quantitative Verhältnisse gegeben. — Der fasrige Brauneisenstein ist nach der Formel $2Fe_2O_3 + 3$ aq. zusammengesetzt gefunden worden, doch zeigt keine Analyse einen so bedeutenden Mangangehalt, wie in dem vorliegendem Falle in der ersten und zweiten Analyse. Es ist nicht zu zweifeln, dafs diese Körner nur Gemenge sind, von Eisen-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat mit Sand und Kalk gemischt ohne eine besondere mineralogische Spezies zu enthalten. — Seit der Beendigung dieser Analysen ist eine microscopische Untersuchung der Körner von Ehrenberg bekannt geworden, der Pflanzenreste darin vorfand, so wie eine Ortsuntersuchung vom Graf v. Szecheny, der dieselben Körner 12 Zoll tief unter der

Digitized by Google

Erde in einem Kleeacker fand, und dadurch den terrestrischen Ursprung derselben noch wahrscheinlicher machte.

Prag, den 11. Febr. 1842.

Notizen aus dem Bereiche der analytischen Chemie.

Von *H. Wackenroder.*

In der im Jahre 1836 erschienenen „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, nebst Beiträgen zur genaueren Kenntnifs des Verhaltens und der Anwendung der Reagentien bei analytisch-chemischen Untersuchungen" habe ich die Resultate mannichfaltiger Versuche über den Umfang der Wirksamkeit jedes der gebräuchlichen Reagentien niedergelegt. Da man bisher mehr den speciellen Fall, wo ein Reagens irgend einen Körper charakteristisch afficirt, im Auge behielt, als die Wirkung eines Reagens auf alle Körper von ähnlichen chemischen Eigenschaften berücksichtigte, so konnte es nicht fehlen, dafs manche neue zum Theil überraschende Ergebnisse erhalten wurden. Indem mich die Besorgung der 5. Auflage des ersten Theils meiner chemischen Tabellen wieder auf diesen Gegenstand zurückführt, erlaube ich mir, folgende Bemerkungen zu machen.

1) Auflöslichkeit der unlöslichen Salze alkalischer Erden in Salmiak.

Ueber diese früher ganz unbeachtet gebliebene Eigenschaft der Salze der alkalischen Erden habe ich in dem erwähnten Buche mehrfach geredet, und gehörigen Ortes Uebersichten hinzugefügt. Ich habe angeführt, dafs die Niederschläge, welche durch ein lösliches *Baryt-* oder *Kalksalz* in den Lösungen der *phosphorsauren* (gewöhnlich phosphorsauren), *phosphorigsauren, borsauren, kohlensauren, arseniksauren,* so

wie auch der *arsenigsauren, wolframsauren* und *oxalsauren* Alkalien hervorgebracht werden, auf einen Zusatz von *Salmiak* wieder verschwinden, und dafs nur der *b* phosphorsaure (oder paraphosphorsaure) und der oxalsaure Kalk, sowie auch der *a* nnd *b* phosphorsaure Baryt und einige andere eine Ausnahme machen. Die gleichzeitig oder später unternommenen Untersuchungen Anderer über die Auflöslichkeit der kohlensauren Salze in Salmiak würden, wenn sie sich auf die übrigen ganz analog verhaltenden Salze erstreckt hätten, ohne Zweifel an Interesse gewonnen haben.

Hieran schliefst sich eine Bemerkung über die Löslichkeit des schwefelsauren Kalks und Strontians in Chlornatriumlösung. Während der schwefelsaure Baryt von Kochsalzlösung gar nicht aufgenommen wird, löst sich der schwefelsaure Strontian langsam, aber vollkommen darin auf. Verdünnte Schwefelsäure schlägt den Strontian aus dieser Auflösung vollständig wieder nieder. Der schwefelsaure Kalk aber löst sich sehr leicht in Kochsalzlösung auf und kann durch verdünnte Schwefelsäure nicht wieder gefällt werden. Man erkennt sogleich den Nutzen, den man in der analytischen Chemie von diesem verschiedenen Verhalten der drei Erdsalze ziehen kann.

2) Auflöslichkeit der Quecksilberoxydsalze in Salmiak.

Das *neutrale* salpetersaure Quecksilberoxyd, welches man, meiner Meinung nach, durch Auflösen des Quecksilbers in überschüssiger Salpetersäure und durch Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz am besten darstellt, und das durch Vermischen mit Chlornatrium seine saure Reaction *vollkommen* verliert, ist für ein vorzügliches Reagens zu halten. Es bringt mit den neutralen Salzen aller Säuren und Halogene, ausgenommene Chlor, Brom und chlorige Säure, meistens charakteristische Niederschläge hervor. Die entstandenen Salze lösen sich aber sämmtlich, bis auf das Jod-, Selen- und Schwefelquecksilber in Sal-

Digitized by Google

miak leicht auf. Diese Auflöslichkeit beruht offenbar auf der Umänderung des Quecksilberoxyds in Quecksilberchlorid. Die leichte Umwandlung, die oftmals äufserst schnell vor sich geht, findet ebenfalls, und wahrscheinlich in allen Fällen, eben so gut durch Chlornatrium Statt. Auch die mannichfaltigen Niederschläge, welche das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd mit den Salzen der organischen Säuren hervorbringt, verhalten sich gleich, oder nur ähnlich. Denn da, wo in den entstandenen Salzen, z. B. im gallussauren Quecksilberoxyd, sogleich oder allmälig eine Desoxydation des Quecksilberoxyds durch die organische Säure Statt findet, erfolgt die Auflösung der Niederschläge durch Chlornatrium nur unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür.

3) Auflöslichkeit der Salze in salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Ein, wie mich dünkt, gleich interessanter und für die analytische Chemie wichtiger Umstand ist die Auflöslichkeit des *Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-* und *Schwefelcyansilbers* in *salpetersaurem Quecksilberoxyd,* und die Unauflöslichkeit des Cyaneisensilbers, Schwefel- und Selensilbers in demselben. Diese Auflösungen sind von eigenthümlicher und sonderbarer Art. Man kann z. B. aus der Auflösung des *Cyansilbers* in salpetersaurem Quecksilberoxyd nichts niederschlagen durch Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd; aber von einer hinreichenden Menge von Cyanwasserstoffsäure wird Cyansilber, und von Salzsäure und von Chlormetallen wird Chlorsilber daraus gefällt. Hingegen wird das *Chlorsilber* aus solcher Auflösung leicht wieder gefällt durch Salzsäure, Chlornatrium oder Salmiak, so wie auch ziemlich vollständig durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, aber *nicht* durch Salpetersäure.

Das *Quecksilberchlorür, -Bromür* und *-Jodür* lösen sich ebenfalls mit Leichtigkeit in salpetersaurem Quecksilberoxyd auf. Aus diesen Auflösungen kann nur durch ein grofses Uebermaafs

Digitized by

von Chlornatrium, also bis zur gänzlichen Umwandelung des salpetersauren Quecksilberoxyds in Chlorid, wieder Quecksilberchlorür abgeschieden werden.

4) Fällbarkeit der Salze aus sauren Auflösungen durch Säuren.

Bekannt genug ist die Fällbarkeit mancher Salze durch ein Uebermaafs derselben Säure, welche in den Salzen enthalten ist, z. B. des salpetersauren Baryts aus concentrirter Lösung durch concentrirte Salpetersäure. Man kann nicht zweifelhaft seyn, dafs Fällungen dieser Art blofs eine Folge sind von Wasserentziehung durch die concentrirte Säure, welche mit dem niederfallenden Salz kein leicht lösliches saures Salz zu bilden vermag. Deshalb verschwindet auch das gefällte Salz sogleich wieder, wenn eine hinreichende Menge von Wasser der sauren Flüssigkeit hinzugefügt wird. Wo aber durch die hinzugefügte Säure saure Salze entstehen, wie z. B. beim schwefelsauren Kali, kann kein Niederschlag gebildet werden, weil die sauren Salze in der Regel nur wenig Wasser zu ihrer Auflösung bedürfen. In allen Fällen, in denen die Löslichkeit der Salze durch überschüssige Säure vermehrt wird, mufs man die Erzeugung löslicher *saurer* Salze voraussetzen. Daher mufs es auch ein lösliches *saures* schwefelsaures Bleioxyd geben, und zwar in der englischen Schwefelsäure. Jedermann weifs, dafs auch die vollkommen klare Schwefelsäure, welche in den Bleikammern bereitet wurde, beim Verdünnen mit Wasser oftmals eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Bleioxyd abscheidet. Stellt man eine solche Säure lange Zeit hindurch an eine eben nicht feuchte Atmosphäre, so erhält man kleine gut ausgebildete Krystalle des Bleisalzes. Ein wichtiger Unterschied zwischen dem sauren schwefelsauren Bleioxyd und den übrigen sauren Salzen besteht aber darin, dafs jenes durch Wasser so vollständig zerlegt wird, dafs keine Spur desselben in der hinreichend verdünnten Schwefelsäure aufgelöst zurückbleibt.

Digitized by Google

Wichtiger aber noch für die analytische Chemie, obgleich weniger beachtet, ist die Fällbarkeit mancher Salze, namentlich der schwefelsauren und oxalsauren, durch *überschüssige* Säure, wenn sie in andern Säuren, namentlich in Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst waren. Löst man z. B. schwefelsaures Queck-silberoxydul in *verdünnter* Salpetersäure auf, so läfst sich das Salz durch einen Zusatz von *verdünnter* Schwefelsäure bis auf ein Minimum wieder abscheiden. Offenbar kann die Auflösung eines in Wasser unlöslichen Salzes in einer Säure nur dadurch zu Stande kommen, dafs die schwächere, auflösende Säure, z. B. Salpetersäure, durch ihre chemische Masse die stärkere Verwandt-schaft der in dem Salze enthaltenen Säure überwiegt. Umge-kehrt also mufs durch Vermehrung der letzteren die Wirkung der ersteren theilweise, oder vollständig wieder aufgehoben wer-den. Da, wo die Fällung vollständig ist, ist die Erscheinung so ausgezeichnet, dafs ich schon vor längerer Zeit den Ausdruck „Paralyse der Säuren“ zu gebrauchen wagte; denn man kann sich auch wohl denken, dafs die eine Säure durch die andere neutralisirt und *unwirksam* gemacht werde in Bezug auf die vor-handene Salzbasis. In der That, wenn man eine Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in verdünnter Salpetersäure mit ver-dünnter Salzsäure oder Phosphorsäure vermischt, so entsteht gar keine Trübung, aber wohl, wenn anstatt dessen Weinsäure in hinlänglicher Menge hinzugefügt worden; am vollständigsten je-doch ist die Fällung durch verdünnte Schwefelsäure selbst. In dem angedeuteten Wortsinne findet eine Paralyse unzweifelhaft Statt bei der Fällung mancher Metalloxyde aus ihrer ammoniaka-lischen Auflösung durch ätzendes Kali ohne Anwendung von Wärme. Nicht nur das Nickeloxyd, sondern auch das Kobalt-, Kupfer- und Kadmiumoxyd werden aus ihrer Verbindung mit Ammoniak durch Kali doch wohl nur deswegen abgeschieden, weil die beiden Alkalien, ungeachtet ihrer grofsen chemischen Aehnlichkeit, dennoch sich stärker anziehen, als das Ammoniak

und die Metalloxyde. Das Verhältnifs also, in welches zwei chemisch sehr ähnliche Körper treten in Bezug auf einen dritten, um diesen aus seiner Auflösung zu fällen, mag mit „Paralyse" bezeichnet seyn.

Des wichtigen schwefelsauren Bleioxyds, dessen analytisch-chemisches Verhalten noch so häufig mifskannt wird, will ich vorzüglich erwähnen. Von verdünnter Salpetersäure wird es zwar schwierig, aber *vollkommen* und in *nicht geringer* Menge aufgelöst. Wird dieser Auflösung nun wieder verdünnte Schwefelsäure, und zwar um so viel mehr hinzugefügt, als die Menge der hinzugesetzten Salpetersäure vermehrt worden: so wird das Bleioxyd, wenngleich erst allmälig, doch zuletzt vollkommen wieder niedergeschlagen als schwefelsaures Bleioxyd. Wenigstens in dem Falle ist die Fällung eine *vollständige* zu nennen, wo keine übergrofse Menge von Salpetersäure vorhanden ist, die eine noch gröfsere der verdünnten Schwefelsäure erfordern würde. Wollte man der Schwefelsäure zur Fällung ein schwefelsaures Alkali substituiren, so würden dadurch die chemischen Verhältnisse in der Flüssigkeit modificirt werden. Die schwefelsauren Alkalien fällen daher aus solcher stark sauren Auflösung das Bleioxyd *gar nicht*, oder doch mindestens *unvollständig*. Aus der neutralen oder sauren Auflösung einer bleihaltigen Verbindung in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure läfst sich daher am allerleichtesten das Blei abscheiden und am genauesten *quantitativ* bestimmen, wenn so viel und so lange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wird, bis auch nach längerem Stehen keine weitere Trübung mehr Statt findet. Auf diese Weise kann sehr einfach und sehr genau die Zusammensetzung des *phosphorsauren* und *arseniksauren* Bleioxyds ausgemittelt, und folglich können auch sehr leicht Phosphorsäure und Arseniksäure quantitativ bestimmt werden. Man braucht nur eine beliebige Menge des wasserfreien Bleisalzes, welches man bei der Analyse durch Fällung der Säuren mit *essigsaurem* Bleioxyd erhalten hat,

in so viel verdünnter Salpetersäure, als nöthig ist, in der Wärme aufzulösen und dann verdünnte Schwefelsäure in guter Menge hinzuzufügen. Es bleibt alsdann so wenig Bleioxyd unausgefällt, dafs es in der Regel vernachlässigt, und nur dadurch ausgemittelt werden kann, dafs man die sehr saure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt oder übersättigt und nun mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Wenn man die grofse Menge freier Salpetersäure oder Salzsäure nicht vermindert durch Abdampfen oder Neutralisiren, so kann eine kleine Menge von Bleioxyd nicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt werden. Da namentlich das in Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöste oder mit überschüssiger Schwefelsäure vermischte schwefelsaure und phosphorsaure Bleioxyd der Wirkung des Schwefelwasserstoffs widerstehet, so kann dieser Umstand leicht zu Irrthümern führen, die erheblich werden können. Das Bleioxyd in den Zinkblumen z. B. wurde so lange übersehen, so lange man die *schwefelsaure* Auflösung derselben mit Schwefelwasserstoff prüfte. Wenn wir das Blei, Kadmium u. a. m. den aus *sauren* Auflösungen durch Schwefelwasserstoff *fällbaren* Metallen beizählen, so ist dafür und dagegen aber so viel vorzubringen, wie für den Stand des Zinks unter den Metallen, die aus *sauren* Flüssigkeiten *nicht* fällbar sind.

Wird eine verdünnte Bleisolution mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht Schwefelblei, welches sowohl in mäfsig starker Salpetersäure, als auch Salzsäure vollkommen und nicht allzuschwer wieder auflöslich ist. Man kann durch diese Auflösungen, besonders durch die salzsaure, lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas strömen lassen ohne allen Erfolg. So wie man aber die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, fällt *schwarzes* Schwefelblei nieder, und zwar nach hinlänglichem Zusatze von Wasser auch *vollständig*.

Die *Oxalsäure* zeigt eben so auffallende Beispiele von Pa-

Digitized by

ralyse anderer Säuren. Vermischt man z. B. eine mit hinreichender Menge von Salzsäure angesäuerte Lösung von Chlorstrontium mit Oxalsäure, so entsteht keine Trübung. Setzt man aber ein wenig Kalk hinzu, so entsteht eine Trübung. Es wird also die Salzsäure wohl in Betreff des Kalks, aber nicht des Strontians durch die Oxalsäure paralysirt. Uebrigens ist aber die Fällung des Kalks durch oxalsaures Kali vollständiger, als durch Oxalsäure. Auch Zink-, Blei- und Kupferoxyd kann man an den entstehenden Trübungen in den verdünnten *sauren* Auflösungen des Kadmiumoxyds, des Manganoxyduls, des Baryts u. s. w. durch eine angemessene Menge hinzugefügter *Oxalsäure* entdecken und nachweisen. Uebrigens verweise ich auf die oben angeführte Schrift.

Eine neue Construction des Aspirators;

von Dr. *P. Bolley.*

(Hierzu die Tafel.)

Schon von mehrern Jahren theilte ich einigen Chemikern, und auch Herrn Prof. Brunner in Bern die Idee mit, wie der von Letzterem angegebene Apparat, Aspirator genannt, so eingerichtet werden könnte, dafs das, bei jedem Umdrehen der das Wasser enthaltenden Gefäfse, nothwendige Lösen und Neueinpassen des Korkes hinwegfalle. Damals hatte ich die so veränderte Einrichtung des Apparates nur gezeichnet, und seither erst habe ich sie wirklich ausgeführt und mich von der Zweckmäfsigkeit derselben oft überzeugt. Durch die in Pogg. Annalen Band LIII. Seite 617. gegebene Beschreibung einer Einrichtung des Aspirators, welche Dr. Abendroth erfand, und mit welcher das gleiche beabsichtigt wird, was ich mit der meinen

Digitized by Google

erzwecke, wurde ich aufmerksam gemacht, die bisher zurückgehaltene Vorrichtung zu veröffentlichen.

Die Bekanntschaft mit dem Brunner'schen Instrument vorausgesetzt, bemerke ich vorerst, dafs wenn der Apparat, durch welchen Luft hindurchgeführt werden mufs, in unveränderter Lage gegen den Aspirator bleiben, und nicht mehr abwechselnd mit dem obern oder untern Wasserbehälter verbunden werden sollte, diefs nur dadurch erreichbar war, dafs man die mit dem Aspirator zu verbindende Röhre in die Richtung der Axe brachte, um welche sich die beiden Blechcylinder drehen.

Diefs ist das einzige nothwendig Gemeinschaftliche der hier zu beschreibenden Construction mit derjenigen von Dr. Abendroth.

Die Fig. 1 und 2 auf beigegebener Tafel sind in ein Zehntel der wirklichen Gröfse, die Fig. 3, 4 und 5 in wirklicher Gröfse gezeichnet.

Die Buchstaben in Fig. 1 und 2 bedeuten Gleiches, ebenso die in Fig. 3, 4 und 5.

Fig. 1. Aufrifs, Fig. 2. Grundrifs des Aspirators.

a, a, a, ein Dreifufs, in dessen Mitte ein senkrechter Pfahl befestigt ist. Der Fufs *a'* ist etwas länger als die beiden andern.

b, ein Holzscheit, in dessen Mitte der mit Muttern befestigte Nagel *c* eingesteckt ist, und um welchen diefs Scheit gedreht werden kann.

d, d, Backen, die an beiden Enden des Holzstücks *b* angefügt sind und welche, wie Fig. 2 zeigt, ausgeschnitten sind, so dafs die Blechcylinder *e* in dieselben, wie in Lager passen.

e, e, Blechcylinder, welche in der Fig. 1 gezeichneten Lage senkrecht über einander stehen, und mit Blechflügeln auf die Backen *d* festgemacht sind.

f, f, Glasröhren, die an den cylindrischen Wänden der Blechgefäfse aufsen angebracht sind, und oben und unten mit denselben communiciren. Sie dienen, wie die ähnlichen Vorrich-

Digitized by Google

tungen an Gasometern oder Dampfkesseln, um das Niveau der innen enthaltenen Flüssigkeiten beobachten zu können.

g, eine Röhre, die mit beiden Cylindern *e* luftdicht verbunden ist und in deren Mitte ein Hahn sich befindet, um die Communication zwischen den beiden Cylindern nach Belieben sperren oder herstellen zu können.

h, *h*, *h*, *h*; zwei Schenkelröhren, die in beide Cylinder *e* gesteckt sind. Sie reichen bis zu den Boden der beiden Blechgefäfse mit dem umgebogenen Theil, und die innere Mündung derselben reicht zurück bis nahe zum Boden beider Cylinder.

i, *i*, Blechbüchsen, in welche die längeren Arme von *h* mit Korken luftdicht einpassen.

k, *k*, rechtwinklich gebogene Röhren, die mit ihren senkrecht gekehrten Armen in die Büchsen *i*, *i*, an deren Wänden angelöthet sind, und über die Hälfte in diese hineinreichen. An diesen Büchsen *i*, *i* befinden sich kleine Oeffnungen an dem Boden, wo die Röhren *k k* hineingehen, welche mit Korken dicht verschlossen werden. Die Röhren *k* sind mit dem andern Arm eingelöthet in *m*, einem Hahn, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

l, eine Messingröhre, die zweiarmig wird an der dem Hahn *m* zugekehrten Seite.

n, eine auf den längern Fufs *a'* befestigte Stütze, die in verticaler Richtung kleine Verschiebungen zuläfst, und zum Tragen der Last des Hahnen *m* bestimmt ist.

Ist nun in der Fig. 1 gegebenen Lage des Apparats bei *l* das Gefäfs angebracht, durch welches Luft geleitet werden soll, so tritt diese Luft in *l*, und wird, wenn der Hahn *g* geöffnet, der obere Cylinder *e* mit Wasser gefüllt ist, das aus diesem oberen Cylinder ausströmende Wasser ersetzen müssen. Der Strom der Luft ist also durch den durchbohrten Hahn *m* in der Richtung des obern Pfeils nach *i*, durch *h* hinauf und herab und aus *h* unter den Wasserspiegel heraus in den Cylinder *e*.

Digitized by Google

Die Luft im untern Cylinder *e* wird durch das herabfallende Wasser verdrängt, tritt in *h* ein nach *i* durch *k* gegen den Hahn *m*, wie die Pfeile zeigen. Dieser Hahn mufs nun natürlich die Einrichtung haben, dafs die aus dem untern *e* kommende Luft nicht gegen *l*, also nicht in den Apparat strömen kann, durch welchen in entgegengesetzter Richtung ein Luftstrom geführt werden soll. Die Vorrichtung am Hahn ist nun die, dafs die vom untern Cylinder *e* herkommende Luft seitlich entweichen kann.

Der Hahn *m* mufs aber ferner so eingerichtet seyn, dafs nach Umkehrung der Cylinder *e*, also nach Entleerung des in der Zeichnung Fig. 1 obern in den untern, derselbe die gleiche Function versieht.

Die Fig. 3, 4 und 5 zeigen nun die nähere Einrichtung des Hahnen *m*.

Fig. 3 ein senkrechter Durchschnitt nach der Linie *e f* in Fig. 4 und 5.

Fig. 4 ein Querdurchschnitt nach der Linie *a b* Fig. 3.

Fig. 5 ein Querdurchschnitt nach der Linie *c d* Fig. 3.

h, die Nufs des Hahnen. *g*, die doppelt durchbohrte Lilie desselben.

k, *k*, die dem Aspirator zugekehrten Röhren Fig. 1 mit den gleichen Buchstaben bezeichnet.

l, *l*, die Fig. 1 ebenso bezeichneten Röhren, die in eine gemeinschaftliche münden.

In Fig. 3 hat der Hahn die Stellung, dafs er umgekehrt, d. h. mit dem Griff der Lilie nach unten gedacht werden mufs, wenn die von *l* kommende Luft nach *k* und in den *obern* Cylinder *e* strömen soll. Es kann also in der Durchbohrung *c d* Fig. 3 die Communication zwischen *l* und *k*, also dem obern Blechcylinder stattfinden. Die Durchbohrung in der Ebne *a b* erlaubt in dieser Stellung keinen Strom von *l* nach *k* oder von *k* nach *l*.

Digitized by

Die Fig. 4 und 5 machen diefs deutlicher.

Fig. 5. Durchschnitt durch *c d* Fig. 3 zeigt, wie durch die beiden diametral gegenüber liegenden in die Nufs eingelötheten Röhren ein Strom gehen kann, es ist der Strom der Luft von aufsen in den obern Blechcylinder *e* Fig. 1.

Fig. 4. Durchschnitt durch die Ebne *a b* Fig. 3. Hier ist die Lilie so gedreht, dafs nicht zwischen den diametral gegenüberliegenden Röhren ein Strom statthaben kann, sondern dafs der von der Seite *k* Fig. 3, also dem Aspirator, und zwar dem jedesmaligen untern Cylinder herkommende Strom nur nach *o*, einer Durchbohrung der Nufs geführt wird und dort in die äussere Luft entweicht.

Eine solche an der Seite angebrachte Durchbohrung *o* ist auch für die andre Lage des Hahnen in Fig. 5. Die Durchbohrung *s* Fig. 4 verbindet also die untere Röhre *k* Fig. 1 mit der äufsern Luft durch *o*, und *gleichzeitig* verbindet die Durchbohrung *t* Fig. 5 den Apparat, durch welchen Luft geführt werden soll, mit dem obern Gefäfs des Aspirators. Nach der Umdrehung der Gefäfse *e* ist eine solche Umdrehung der Lilie des Hahnen nöthig, dafs die Durchbohrung *t* mit *o* Fig. 5, die *s* mit der obern Röhre *l* Fig. 3 zusammentrifft.

Weil bei diesen Umdrehungen die eingelötheten Röhren *k* rechts der Fig. 4 und 5, einmal mit den Gegenüberstehenden (*l* bezeichnet Fig. 3) und einmal mit *o* Fig. 4 und 5 communiciren müssen, so ist eine Erweiterung der Durchbohrungen nach dieser Seite nöthig. Diese Erweiterung *p q*, *p q*, füllt den gleichen Kreisausschnitt, wie die Entfernungen *p′ q′*, *p′ q′*. Damit die Drehungen immer genau passen, sind oben am Hahn Fig. 3 in der Nufs zwei, in der Lilie *ein* Stift angebracht, welche sich aneinander in jeder der beiden Lagen anlehnen müssen.

z endlich ist eine in die ausgehöhlte Mutter des Hahnen eingelegte Feder, welche durch ihre federnde Kraft die konische

Digitized by Google

Lilie, ohne dafs die Mutter zu fest angezogen, also die Reibung sehr vermehrt werden mufs, in die Nufs hereinzieht.

Es wird hier noch auf die Bedeutung der Blechbüchsen *i i* aufmerksam gemacht. Wenn nämlich durch das Schütteln des Wassers beim Umdrehen der Cylinder *e e* etwas Wasser in die Röhren *h h* geworfen werden sollte, mufs es zum Theil zurück in den Cylinder (den obern) laufen, zum Theil aber auch im andern Arm der Röhre *h* herabrinnen, und würde da in den Hahn *m* und nach *l* gelangen, wenn die Büchse *i* es nicht aufnähme. Defshalb sind auch die Röhren *k* bis zu einer gewissen Tiefe in *i* hineinreichend an der Wand von der Büchse festgelöthet, dafs das wenige Wasser in *i* den Luftzug nicht hindern kann. Um, was oft erst nach vielen Umkehrungen des Apparats nöthig ist, das in *i* gesammelte Wasser ablassen zu können, sind an den Boden von *i i* kleine Korke angebracht. Es ist, damit die nach *i* möglicherweise gelangende Wassermenge nicht zu grofs werden könne, ferner eine kleine Vorsicht nöthig: nämlich die Röhre *g g* mufs etwas tiefer in beide Cylinder *e* hereinreichen, als die Mündung der Röhre *h h*. Ist z. B. in der Fig. 1 der Wasserstand in beiden Cylindern, wie die punctirte Linie anzeigt, so kann, weil *g* im obern Cylinder so tief einreicht, der untere Cylinder nicht voller werden, also die Mündung von *h* in diesem Cylinder nicht unter Wasser kommen.

Die Handhabung des Apparats fordert nun bei jeder Umdrehung nichts weiter als eine gleichzeitige theilweise durch die Stiften *g* beschränkte Umdrehung der Lilie des Hahn *m*, während bei Dr. Abendroths Vorrichtung immer noch Umdrehung mehrerer Hahnen erfordert wird. Es ist bei *l* Fig. 3 angedeutet, wie verhindert wird, dafs der Apparat, in welchem der Luftzug hervorgebracht werden soll, im geringsten erschüttert werde, *l* ist nämlich mit einer Hülse, die eingeschmirgelt und mit einem Bajonnetschlufs versehen ist, durch einen Stift verbunden, so dafs sich der Apparat in dem halbkreisförmigen Aus-

sehnitt der Hülse drehen kann, ohne dafs diese selbst sich drehen mufs.

Ich habe den so eingerichteten Aspirator zu verschiedenen chemischen Arbeiten benützt, und nicht etwa nur zum Trocknen oder zu organischen Analysen, wozu er eigentlich bestimmt ist.

z. B. Zur Darstellung von schwefligsaurem Natron verband ich mit *l* ein System von Woulff'schen Flaschen und vor der letzten befestigte ich ein Stück Flintenlauf, an dessen Ende ich Schwefelstücke legte und entzündete; diese brennen gewöhnlich in dem über sie geführten Luftzug fort und die schweflige Säure wird von der Flüssigkeit in den Woulff'schen Flaschen absorbirt, während Stickstoff oder noch unzersetzte Lufl in den Aspirator gezogen werden.

Wird ein Trichter vor solche Woulff'sche Flaschen oder vor eine Schenkelröhre so befestigt, dafs sein weiter Theil nach unten gekehrt und über ein Kohlenfeuer u. s. w. gerichtet ist, so läfst sich die Kohlensäure in die, in den Woulff'schen Flaschen befindlichen Flüssigkeiten, die sie binden, sehr leicht einleiten, sobald sie nur mit Luft gemengt ist.

Ich bin überzeugt, und habe von Technikern die Bestätigung meiner Meinung vernommen, dafs der Apparat im Grofsen ausgeführt, viele Anwendung in der chemischen Fabrication finden, z. B. Ventilatoren ersetzen, zur Darstellung schwefliger Säure beim Bleichen dienen kann u. s. w.

Weifs man bei einer gleichbleibenden Oeffnung des Hahnen *g* und bei unverändertem Flüssigkeitsdruck, welchen der Luftstrom zu überwinden hat, wie lange Zeit es bedarf, bis der Apparat leergelaufen ist, so kann irgend eine mechanische Vorrichtung leicht benutzt werden, um die Umdrehung zu bewerkstelligen.

Ueber Laurin und das feste Fett der Lorbeeren;

von *Theodor Marsson.*

Die Lorbeeren sind von Bonastre*) einer chemischen Untersuchung unterworfen. Er fand darin ätherisches Oel, Harz, Gummi, ein flüssiges und festes Fett, welches letztere er als Stearin bezeichnet und einen eigenthümlichen krystallisirbaren Körper, der von ihm den Namen *Laurin* erhielt. Er beschreibt ihn als einen in feinen, nadelförmigen, rhombischen Oktaëdern krystallisirbaren Körper, der in der Wärme schmilzt, zwischen den Zähnen knirscht und einen starken bittern und scharfen Geschmack besitzt. In einer Reterte dem offnen Feuer dargeboten entwickelt er Wasser, dann gelbes brenzliches Oel, und hinterläfst eine schwammige Kohle. An der Luft erhitzt schmilzt er, und verbreitet Dämpfe von schwachem, harzigen Geruche, und auf glühende Kohlen geworfen, soll er völlig mit süfsem angenehmem Geruche verdampfen. Er ist in kaltem Wasser unlöslich, nicht merklich in kochendem, dem er jedoch einen bitterlichen Geschmack ertheilt, in kaltem Weingeist wenig, leicht aber in kochendem, so wie in Aether löslich. Die Auflösung verhält sich gegen Lakmus neutral. Aus den angeführten Eigenschaften geht nicht klar hervor, zu welcher Klasse von Körpern das Laurin zu rechnen ist, wenn gleich es nicht unwahrscheinlich ist, dafs man es den Stearoptenen anreihen mufs, wie es auch von mehreren Chemikern geschehen ist. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers schien wünschenswerth, wefshalb mich Herr Prof. Liebig veranlafste, sie im hiesigen Laboratorium zu unternehmen.

Ich zog die grob gepulverten Lorbeeren wiederholt mit Weingeist aus, prefste heifs aus, filtrirte und überliefs die Tink-

*) Journal de Pharmacie Tom. X., p. 30.

Digitized by Google

turen 24 Stunden der Ruhe, um zu sehen, ob sich etwas ausscheiden würde. Die Tinktur fing schon an sich beim Erkalten zu trüben, und am andern Morgen hatte sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag abgesetzt, der sich nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit Weingeist als ein schwach gelb gefärbtes Fett zu erkennen gab. Von den klaren, dunkelbraun gefärbten Tinkturen wurde der Weingeist bis auf den dritten Theil abdestillirt, nach dem Erkalten schied sich noch nichts krystallinisches aus. Beim weiteren Verdampfen trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, in eine ölige und weingeistige, aber in keiner von beiden war auch nur die geringste Spur von Krystallen zu entdecken, und bei den oft wiederholten Extractionen der Lorbeeren mit Alkohol, ist es mir nicht gelungen, Bonastre's Laurin darzustellen. Sollte dieser Körper vielleicht ein Stearopten gewesen seyn, das sich durch Oxydation des ätherischen Oeles in alten Lorbeeren gebildet hatte? und daher vielleicht nicht immer aus Lorbeeren erhalten werden kann. Vielleicht steht ein Körper hiermit in Beziehung, den Brandes*) aus der braunen, balsamartigen Materie, welche bei der Destillation des Lorbeeröls als Rückstand erhalten wurde, durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten desselben als eine krystallinisch körnige Substanz erhielt.

Um mich nun auch zu überzeugen, ob wirklich der Körper, der sich beim Erkalten des alkoholischen Auszuges ausgeschieden hatte, Stearin sey, machte ich ihn zum Gegenstand einer Untersuchung, die als Resultat ergab, dafs es ein von den bis jetzt bekannten Fetten verschiedener fetter Körper sey, den ich mit dem Namen *Laurostearin* bezeichnen will.

Man stellt das Laurostearin am besten auf folgende Weise rein dar Die gepulverten Lorbeeren werden drei bis vier mal

*) Archiv der Pharmacie Bd. XII., p. 163.

Digitized by Google

mit kochendem Alkohol extrahirt, jedesmal heifs ausgepreſst, und die Flüssigkeit noch so heifs wie möglich filtrirt. Man läfst die Tincturen 24 Stunden stehen, worauf sich alles Laurostearin als ein weifsgelber käsiger Niederschlag ausgeschieden hat; durch Abdestilliren des Alkohols von der überstehenden Flüssigkeit kann man kein Laurostearin mehr erhalten, weil die verhältnifsmäfsig auch nur geringe Menge, die noch aufgelöst bleibt, von der grofsen Menge flüssigen, grünen Fettes gelöst erhalten wird. Wäscht man das so ausgeschiedene Laurostearin sehr sorgfältig mit kaltem Alkohol aus, so erhält man es nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gewöhnlich schon ganz weifs, nur hier und da bemerkt man in dem krystallinischen Brei gelbliche Flecke, die von einem harzartigen nicht krystallisirbaren Körper herrühren, der sich beim Erkalten des Alkohols ebenfalls ausscheidet und so das Fett verunreinigt. Befreit man das Laurostearin durch Drücken zwischen Fliefspapier von Alkohol, den man durch Liegen an der Luft, oder bei sehr gelinder Wärme völlig verdunsten läfst, und schmilzt das trockene Fett dann im Wasserbade, so sieht man, dafs sich der harzartige Körper in grünlich bräunlichen Flocken ausscheidet, die man am besten durch Filtration durch dünnes Fliefspapier in einem Doppeltrichter, (zwei durch einen Kork in einander gesteckte Glastrichter) worin man den innern Trichter von kochendem Wasser stets umgeben und heifs erhält, trennt. Das Fett fliefst völlig klar durch, und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es volkommen weifs und rein und von constantem Schmelzpunkt. Ist man beim ersten Auswaschen und Umkrystallisiren nicht sorgfältig genug, so ereignet es sich leicht, dafs nach dreimaligem Umkrystallisiren sich beim Schmelzen des Fettes der harzige Körper noch nicht abscheidet, und sich daher noch nicht durch Filtration trennen läfst, man mufs dann noch ein bis zwei Mal umkrystallisiren, bis dieser Fall eintrifft.

Aus dem Oleum laurin. unguinos., wie es im Handel vorkommt, ist es mir nicht gelungen das Laurostearin in reinem Zustande darzustellen, obgleich es einen wesentlichen Bestandtheil desselben bilden mufs. Vielleicht geben fernere Versuche darüber uns einen Weg an, die Aechtheit desselben zu erkennen.

Laurostearin. Es bildet im reinen Zustande aus Alkohol krystallisirt, einen blendend weifsen, lockern Körper, der aus sehr kleinen, häufig sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln besteht. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in starkem, kochenden ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt daher fast alles wieder heraus. In Aether ist es sehr leicht löslich, beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es eben so wie aus Alkohol. Es schmilzt bei 44° — 45° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer dem Stearin ähnlichen, durchaus nicht krystallinischen Masse, die spröde und zerreiblich ist. Durch Kalilauge läfst es sich ziemlich leicht verseifen, und bildet einen völlig klaren Seifenleim; die durch Kochsalz abgeschiedene Seife ist hart, und giebt durch Säuren zersetzt, eine fette Säure, die *Laurostearinsäure.* Durch trockne Destillation giebt es Acrolein und einen fetten, festen Körper, der aus Aether krystallisirbar ist. Es enthält also Glycerin.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

I.	0,2500	Grm.	Laurostearin	0,6710	Kohlensäure	und 0,2630	Wasser
II.	0,3035	„	„	0,8175	„	0,3155	„
III.	0,2305	„	„	0,6182	„	0,2430	„

Dies entspricht in 100 Theilen

	I.	II.	III.
Kohlenstoff*) . . .	73,81	74,07	73,75
Wasserstoff	11,68	11,55	11,71
Sauerstoff	14,51	14,38	14,54
	100,00	100,00	100,00.

*) Atomgewicht = 75,854.

Digitized by Google

Legt man für die Zusammensetzung des Glycerins die Formel zu Grunde, welche Stenhouse bei dem Palmitin angenommen hat, und uns am wahrscheinlichsten die Constitution des Glycerins in den Fetten ausdrückt, nämlich ein halbes Atom wasserfreies Glycerin minus 3 Atom Wasser

$\frac{C_6\ H_{14}\ O_5 - H_6\ O_3}{2} = C_3\ H_4\ O$, so gelangt man zu folgender nahe übereinstimmenden Formel:

			berechnet
27 At.	Kohlenstoff	2048,10 —	74,20
50 „	Wasserstoff	311,99 —	11,30
4 „	Sauerstoff	400,00 —	14,50
		2760,09 —	100,00

Zu Folge der Analyse der Laurostearinsäure in ihren Salzen besteht hiernach das Laurostearin aus:

1 At.	Laurostearinsänre . . .	$= C_{24}\ H_{46}\ O_3$
1 „	Glycerin	$= C_3\ H_4\ O$
1 At.	Laurostearin	$= C_{27}\ H_{50}\ O_4$

Laurostearinsäure. Man erhält sie durch Verseifen des reinen Fettes mit Kalilauge, Abscheiden der Seife durch Kochsalz, und Zersetzen der heifsen Auflösung durch Weinsäure, als ein farbloses, obenschwimmendes Oel, das beim Erkalten zu einer durchsichtigen, festen, krystallinischen Masse gesteht. Durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser befreit man sie von anhängender Säure. Sie ist sehr leicht löslich in starkem Alkohol, konnte aber weder aus diesem, noch aus schwachem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Noch leichter löst sie sich in Aether, krystallisirt aber ebenfalls nicht beim freiwilligen Verdunsten desselben. Ihr Schmelzpunkt ist niedriger als der des Fettes selbst, und liegt zwischen 42° — 43° C. Ihre alkoholische Auflösung reagirt stark sauer. Die so abgeschiedene Säure ist das Hydrat, die wasserfreie besitzt nach der Analyse ihrer Salze folgende Zusammensetzung:

24 At. Kohlenstoff	1820,50	—	75,61
46 „ Wasserstoff	287,03	—	11,92
3 „ Sauerstoff	300,00	—	12,47
	2407,53	—	100,00

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie sie aus der Salzen abgeschieden wird, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden:

I. 0,3037 Grm. Säurehydrat gaben 0,7970 Kohlensäure und 0,3295 Wasser.

II. 0,2435 Grm. Säurehydrat gaben 0,637 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

III. 0,3278 Grm. Säurehydrat gaben 0,8605 Kohlensäure und 0,3535 Wasser.

IV. 0,2160 Grm. Säurehydrat gaben 0,2325 Wasser.

Bei Nr. III. und IV. wurde chromsaures Bleioxyd zur Verbrennung angewandt, bei den übrigen Kupferoxyd.

In 100 Theilen giebt diefs:

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff . .	72,16	—	71,94	—	72,18	—	
Wasserstoff . .	12,05	—	12,09	—	11,98	—	11,96
Sauerstoff . .	15,79	—	15,97	—	15,84	—	
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

		in 100 Th. berechnet.	
24 At. Kohlenstoff	1820,50	—	72,24
48 „ Wasserstoff	299,51	—	11,88
4 „ Sauerstoff	400,00	—	15,88
	2520,01	—	100,00

Die Säure enthält hiernach im Hydratzustande ein Atom Wasser, das in den Salzen durch ein Aequivalent Basis vertreten ist.

Laurostearinsaures Natron. — Man erhält es, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von reinem kohlen-

Digitized by Google

sauren Natron Laurostearinsäure setzt, doch so, dafs ersteres stets im Ueberschufs vorhanden ist. Die Kohlensäure wird unter Aufbrausen ausgetrieben und die Säure verbindet sich sehr leicht mit dem Natron zu einer klaren Auflösung. Man dampft im Wasserbade zur Trockne ab, zieht mit absolutem Alkohol aus, das überschüssige kohlensaure Natron bleibt zurück und man erhält eine klare Auflösung von einer Natronseife. Sie krystallisirt weder deutlich aus Alkohol noch aus Wasser, durch viel Wasser wird die wässrige Auflösung getrübt.

Mehrere laurostearinsaure Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung daraus darstellen.

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben:

I. 0,598 Grm. durch Verkohlen und Glühen des Rückstandes mit schwefelsaurem Ammoniak 0,188 schwefelsaures Natron entsprechend 0,0823 Natron.

II. 0,567 Grm. durch Zersetzung der wässrigen Seifenlösung mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen 0,1805 schwefelsaures Natron, entsprechend 0,07906 Natron.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
1 At. Natron . .	390,90 — 13,96 —	13,76 —	13,95
1 At. Laurostearins.	2407,53 — 86,04 —	86,24 —	86,05
	2798,43 — 100,00 —	100,00 —	100,00

Laurostearinsaures Silberoxyd. — Zersetzt man die Auflösung der Natronseife in schwachem Alkohol durch eine völlig neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man das laurostearinsaure Silberoxyd als einen weifsen, höchst voluminösen in der Flüssigkeit schwimmenden Niederschlag. Ist es gut ausgewaschen, und frei von jeder Spur salpetersaurem Silber, so bleibt es nach dem Trocknen ganz weifs, und vor Staub und Schwefelwasserstoff geschützt, kann man es in verschlossenen Glasröhren längere Zeit dem Lichte aussetzen, ohne dafs es im Geringsten davon

Digitized by

afficirt wird, es bleibt vollkommen weifs. Es ist sehr leicht in Ammoniak löslich und aus einer concentrirten heifsen Auflösung krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in sehr kleinen nadelförmigen Krystallen.

Von dem bei 100° C. getrockneten Salze gaben:

I. 0,3625 Grm. 0,1253 metallisches Silber entsprechend 0,1345 Silberoxyd.

II. 0,3968 Grm. 0,1370 metallisches Silber entsprechend 0,1471 Silberoxyd.

III. 0,2075 Grm. 0,072 metallisches Silber entsprechend 0,0773 Silberoxyd.

IV. 0,3865 Grm. 0,1335 metallisches Silber entsprechend 0,1434 Silberoxyd.

Auf 100 Theile giebt diefs:

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
1 At.	Silberoxyd	1451,61	37,61	37,10	37,04	37,25	37,10
1 „	Säure	2407,53	62,39	62,90	62,96	62,75	62,90
		3859,14	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,2395 Grm. Silbersalz 0,4090 Kohlensäure und 0,1637 Wasser; was in 100 Theilen entspricht:

			berechnet		gefunden
24 At.	Kohlenstoff	1820,5	— 47,17	—	47,34
46 „	Wasserstoff	287,0	— 7,43	—	7,58
3 „	Sauerstoff	300,0	— 7,79	—	7,83
1 „	Silberoxyd	1451,6	— 37,61	—	37,25
		3859,1	— 100,00	—	100,00.

Die Lorbeeren enthalten aufserdem eine bedeutende Quantität eines flüssigen grünen Fettes und Harz, welches aber keine besondere sauren Eigenschaften zeigt.

Digitized by Google

Bemerkungen über das Uran;

von Prof. *O. B. Kühn* in Leipzig.

So viel Interesse die Versuche des Herrn E. Peligot über das Uran haben, so richtig sie in der Hauptsache sind, so sehr mufs man die Fülle von geistreichen Betrachtungen und von Speculationen bedauern, welche auf ein falsch berechnetes Experiment, auf eine unrichtige Beobachtung begründet, mit Aufdeckung des Rechenfehlers zusammenfallen. Die Versuche des Herrn Peligot haben dargethan, dafs das Uran, welches man bis jetzt als einen elementaren Körper ansah, ein Oxyd sey; aber die Behauptung, dafs dieses Oxyd, das vermeintliche Uranmetall, in den meisten Verbindungen, welche es eingehe, die Rolle eines einfachen Körpers, eines gewöhnlichen Metalls spiele, ist unrichtig. Das Uran hat in chemischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit mit Eisen, Mangan und Cer. Es bildet wie diese Elemente, und wie die hierher gehörenden, Nickel und Kobalt, zwei Hauptoxyde mit den Formeln

$$R\,O \text{ und } R\,O_{1\frac{1}{2}} \text{ oder } R_2\,O_3;$$

und diese beiden Oxyde verbinden sich miteinander nach gleicher Regel, vorzüglich nach der Magneteisenformel:

$$R\,O + 2\,R\,O_{1\frac{1}{2}} \text{ oder } R\,O + R_2\,O_3,$$

welche Verbindung in der Hauptsache das Uranpecherz ausmacht. Wahrscheinlich findet sich auch die Verbindung mit der Formel:

$$3\,R\,O + R\,O_{1\frac{1}{2}}\ (6\,R\,O + R_2\,O_3),$$

wie sie beim Eisen einer Parthie des Glühspahns zukommt. Nach H. Peligot kommen den beiden Hauptoxyden die Formeln zu:

$$(Ur_2\,O_2)\ \tfrac{1}{2}\,O \text{ und } (Ur_2\,O_2)\,O.$$

Dafs die erste Ansicht den Vorzug verdiene, wird die Berechnung der von dem französischen Chemiker angegebenen numerischen Werthe leicht darthun.

Es ist gefunden worden, dafs 100 Th. des sublimirten grünen Uranchlorids 37,1 Chlor und etwa 74,4 des vermeintlichen Uranoxyduls lieferten. Diese Zahlen sind wahrscheinlich schon Rechnungsresultate; denn es wird gesagt: „die mit dem Chlorür angestellten Analysen gaben beständig diese Zahlen mit hinreichend grofser Annäherung.“ Setzt man nun die gefundene Menge Chlorine = (1 Mg) 35,4, so findet sich für das Uranoxydul die Zahl 71,0. Aus diesen 71,0 Th. bisherigen Uranoxyduls lassen sich aber durch Kohle oder Wassersteff 2,53 Sauerstoff abscheiden, was so genau, als man nach den vorliegenden Angaben erwarten darf, ¼ des ganzen darin enthaltenen Sauerstoffs ausmacht; denn da das Uranmetall, welches nach H. Peligot mit 35,4 Chlor verbunden ist, 60,0 beträgt, so sind 11,0 Sauerstoff anzunehmen. Im bisherigen Uranoxydul sind also auf 3 Mg des (neuen) Metalles 4 Mg. Sauerstoff enthalten. Aber nach H. Peligot soll es aus 2 U + 2½ O bestehen, und darin liegt der Irrthum, in welchen der französische Chemiker unbegreiflicher Weise gefallen ist. Das Mg. des Urans, wie es nach den Versuchen von HH. Arfvedson und Berzelius bestimmt wurde, wäre also nach Abzug von 3 Mg. Sauerstoff auf ⅓ herabzusetzen, $\frac{216{,}0 - 24{,}0}{3} = 64{,}3$. Welche Zahl die richtige sey, diese oder die von H. Peligot, müssen weitere Versuche darthun. Bei den folgenden Rechnungen soll rein willkührlich, um nur einen Anhalt zu haben, das Mittel, 62,0, als Mg. angenommen werden.

Schon vorläufig ist auf die grofse Aehnlichkeit oder Gleichheit des Urans hinsichtlich der Verbrennungsproportionen mit den Metallen der Eisengruppe aufmerksam gemacht worden. Diese Aehnlichkeit findet auch in vielen Eigenschaften der betreffenden Verbrennungsproducte statt, besonders mit denen des Mangans. Wie die Sesquioxyde des Mangans und des Eisens (auch des Kobalts) durch das stärkste Glühen für sich nur auf

Digitized by Google

$RO + 2RO_{1\frac{1}{2}}$ zurückgehen, so auch das Sesquioxyd des Urans, und so wie Zurückführung der Manganoxyde in metallischen Zustand vermittelst des Wasserstoffs gar nicht möglich ist, sondern blos die Zurückführung der höhern Oxyde auf Monoxyd, so auch beim Uran; die Reduction durch Kohle, welche beim Mangan allerdings in sehr hoher Temperatur vor sich geht, ist beim Uran unmöglich.

Uranmonoxyd (das alte Uran) nimmt nach H. Peligot durch Erhitzung an der Luft circa 1 pCt. an Gewicht zu, diefs führt eben zu der oben schon gegebenen Formel:

$$3\,UrO + UrO_{1\frac{1}{2}};$$

die Gewichtszunahme betrüge darnach 1,43 pCt.. Dieses Experiment des H. Peligot findet sich der nämlichen Abhandlung, welche das J. de Pharm., und daraus Bd XLI. dieser Annalen aufgenommen hat, wie sie in der Academie vorgelesen worden ist, am Ende noch zugefügt (vergl. Compt. rend. des séances de l'Acad. 1841. No. 8.). Hier hat H. Peligot noch eine interessante Notiz mitgetheilt. Wenn man nämlich in anfangender Rothglühhitze über das grüne Chlorid Wasserstoff hinwegleitet, so erhält man eine braune, in sehr dünnen Prismen krystallisirende Verbindung, welche sich in Wasser mit Purpurfarbe auflöst; die Flüssigkeit färbt sich jedoch in wenig Augenblicken grün, es setzt sich ein rothes Pulver ab, welches für Uranmonoxyd (altes Uran) gehalten wird; zu gleicher Zeit entwickelt sich Wasserstoffgas. Letztere Erscheinung stellt sich in viel stärkerem Maafse als ein wahres Aufbrausen ein, wenn Ammoniak zur purpurfarbenen Flüssigkeit hinzugefügt wird: man erhält einen apfelgrünen Niederschlag, welcher nach und nach seine Farbe verändert, dunkler wird, und zuletzt braun erscheint, wenn alles Uran in Monoxyd übergegangen ist. Dieses Hypochlorid enthält nach der angestellten Analyse etwa 30 pCt. Chlor. Da nun

$$30 : 70 = 35{,}4 : 82{,}6 \text{ und } \frac{82{,}6}{62{,}0} = 1\,{}^{1}\!/_{3}$$

so sind also mit 3 Mg. Chlor 4 Mg. Uran verbunden. Diefs ist ein ganz ungewöhnliches Verhältnifs. Dürfte man es nicht auflösen in

$$Ur_2\ Cl + 2\ Ur\ Cl?$$

Es wird ein diesem Chlorid entsprechendes Oxyd angenommen, welches noch nicht in reinem Zustande darzustellen gewesen ist; es soll sich bilden bei Einwirkung des Wassers auf das Chlorid, aber das Wasser augenblicklich in angegebener Weise zersetzen. Diefs wäre eine Besonderheit des Oxydes, welche sonst nicht weiter zu beobachten ist. Denn die Hypoxyde von Kalium und Natrium sind jedenfalls zu zweifelhaft, um als analoge Fälle für den vorliegenden aufgeführt zu werden, und an ein inniges Gemenge von Metall und Monochlorid läfst die Krystallisation nicht wohl denken.

Zu bemerken ist übrigens, dafs die eigentlichen Uranoxydulsalze noch gar nicht bekannt sind; sie scheinen ein ähnliches Verhalten zu besitzen, wie die Eisenoxydulsalze, insofern nämlich, als sie sehr leicht in Berührung mit Sauerstoff in Uransesquioxydsalze übergehen; wahrscheinlich enthalten die grünen Salze schon Sesquioxyd.

Es sey erlaubt, die bisher bekannten Versuche, bei denen Zahlen erlangt worden sind, nach dieser neuen Ansicht zu berechnen, wodurch der Werth oder Unwerth derselben noch weiter sich herausstellen wird.

Die experimentellen Unterlagen, worauf H. Peligot seine Formeln für das Acetat und Nitrat des Sequioxydes (welche in einer Uebersetzung ganz unrichtig für Oxydulsalze genommen worden sind) gegründet hat, sind leider wie so häufig in den Abhandlungen der Franzosen nicht gegeben. Auch die Versuche sind dem Verf. dieser Notiz unbekannt, aus denen Berzelius in seinem Lehrbuche (IV. 547.) die Formel $Ur\ O_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2}\ NO_5$ abgeleitet hat. Bei mehreren defshalb nöthig erscheinenden Versuchen mit gut getrockneten Krystallen von verschiedener Dar-

stellung ward zwischen 57,20 und 56,94 pCt. Uransequioxyd und 21,36 bis 21,4 pCt. Salpetersäure (nach der Menge des damit verbundenen Baryts berechnet) gefunden. Diese Werthe geben die Formel:

$$2\ Ur\,O_{1\frac{1}{2}} + N\,O_5 + 6\ H\,O;$$

die darnach berechneten Procente sind 57,77 : 21,12 : 21,11. H. Peligot meint, dafs dieses Salz seinem Verhalten nach für neutral zu halten sey, und daher die Formel:

$$N_2\ O_5,\ (U_2\ O_2)\ O,\ 6\ H\,O$$

den Vorzug verdiene. Nach der neuern Ansicht wird das Salz allerdings ein basisches; indessen ist diefs kein Hindernifs der Theorie, da man sieht, dafs dergleichen Salze ziemlich oft in neue Verbindungen eingehen; es soll hier blos an zwei Formeln von Berzelius erinnert werden:

$(2\ Fe\,O + As_2\ O_5) + 2\ (Fe_2\ O_3 + As_2\ O_5) + 12\ H\,O$ und

$(3\ Fe\,O + As_2\ O_5) + 2\ (3\ Fe_2\ O_3 + 2\ As_2\ O_5) + 36\ H\,O.$

Es ist unbekannt, was für ein Verhalten sonst gemeint sey, wodurch der Beweis für die neutrale Beschaffenheit des Salzes soll geführt werden.

Ein *saures* salpetersaures Sesquioxyd, was nach Berzelius bestehen soll, ist bis jetzt noch nicht zum Vorscheine gekommen, ebenso wenig ein neutrales mit der Formel $Ur\,O_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2}\ N\,O_5$.

Die Verbindung des gelben Chlorurans mit Chlorkalium ist von Arfvedson analysirt worden, welcher angiebt: 17,37 Kali, 55,65 Uranoxyd, 20,50 hypothetisch trockne Salzsäure (Cl — O) und 6,49 Wasser. Also

$$17{,}37 : 55{,}65 : 20{,}50 : 6{,}49 = 47{,}2 : 151{,}2 : 55{,}8 : 17{,}6;$$

woraus die Verhältnisse nach Mg sich ergeben:

$$Ka\,O : 2\ Ur\,O_{1\frac{1}{2}} : 2\ Cl - O : 2\ H\,O,$$

was folgender Gestalt sich combiniren läfst:

$$1\frac{1}{2}\ Ka\ Cl,\ Ur\ Cl_{1\frac{1}{2}},\ 2\ Ur\ O_{1\frac{1}{2}},\ 3\ H\,O,$$

und diefs führt zur rationellen Formel:

$$(1\frac{1}{2}\ Ka\ Cl + Ur\ Cl_{1\frac{1}{2}}) + 2\ (Ur\,O_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2}\ H\,O),$$

Digitized by

oder nach Berzelius's Weise:

$$(3\ Ka\ Cl + Ur_2\ Cl_3) + 2\ (Ur_2\ O_3 + 3\ H\ O);$$

H. Peligot hat $Cl_2\ K$, $Cl_2\ (U_2\ O_2)$, 2 H O.

Die von Berzelius analysirten Verbindungen des Sesquioxydes mit Kali und Baryt, welche resp. 12,8 und 21,94 pCt. der Basis enthalten, führen die Formeln:

$$Ka\ O + 4\ Ur\ O_{1\frac{1}{2}} \qquad Ba\ O + 4\ Ur\ O_{1\frac{1}{2}}$$

was mit der Verbindung $Ka\ O + 4\ Sb\ O_{1\frac{1}{2}}$ analog wäre. Bei Gelegenheit der oben angeführten Analyse des salpetersauren Uranoxydes wurde zwei Mal die Verbindung des Uranoxydes mit Baryt erhalten, indem die in wenig warmen Wassers dargestellte Auflösung des Nitrates mit einem grofsen Ueberschusse von Barytwasser gekocht wurde. Ganz constant ergab die Analyse 31,6 pCt. Baryt, wornach die Formel für die Verbindung erhalten wird:

$$Ba\ O + 2\ Ur\ O_{1\frac{1}{2}}.$$

Man sieht, dafs diese Formel conform ist mit allen jenen, welche die Verbindungen des Sesquioxyds von Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt, Cer vorstellen.

Ein schwefelsaures Doppelsalz des Sesquioxydes mit Kali besteht nach Berzelius aus

$Ka\ O$	. . .	14,60	—	15,833	— (16,61)
$Ur\ O_{1\frac{1}{2}}$	. . .	50,84	—	52,833	— (52,08)
$S\ O_3$	. . . .	28,20	—	27,834	— (28,15)
$H\ O$	. . . .	6,50	—	3,500	— (3,16)

Das erste Salz war aus sehr saurer Flüssigkeit auskrystallisirt, woraus sich die gröfseren Mengen von Schwefelsäure und Wasser erklären. Also

$$15{,}83 : 52{,}83 : 27{,}83 : 3{,}50 = 47{,}2 : 157{,}5 : 83{,}0 : 10{,}4.$$

Es sind also offenbar verbunden $Ka\ O$, 2 $Ur\ O_{1\frac{1}{2}}$, 2 $S\ O_3$, $H\ O$, und als rationelle Formel könnte gelten:

$$(Ka\ O + S\ O_3) + (2\ Ur\ O_{1\frac{1}{2}} + S\ O_3) + (H\ O)$$

wodurch eine Analogie mit ihrem Eisenoxydsalze zum Vor-

Digitized by Google

schein kommt. Die berechneten Werthe finden sich oben in den Parenthesen. H. Peligot sieht es als einen Uebelstand an, dafs das neutrale schwefelsaure Kali hiernach mit einem basischen Salze in Verbindung gesetzt werde, und giebt daher die Formel:

$$S O_3, Ka O, S O_3 (U_2 O_2) O, 2 H O.$$

Allein dergleichen Verbindungen von ungleichen Salzen giebt es zu viele, als dafs man sich noch vor ihnen zu scheuen brauchte; z. B.

$$(Ka O + S O_3) + (Fe O_{1\frac{1}{2}} + S O_3) + 3 H O$$
$$(Ka O + S O_3) + 3 (Fe O_{1\frac{1}{2}} + S O_3) + 10 H O.$$

Analoge Verbindungen giebt es bei der Alaunerde. Indessen könnte man diese und ähnliche Fälle durch weitere Einführung der Hypothese Peligot's auf gleiche Weise deuten, wie beim Uran. Es bestehen jedoch:

$$(Ka O + S O_3) + (2 Cu O + S O_3) + x H O$$
$$(Ca O + \overline{A}) + (2 Cu O + \overline{A}) + 4 H O$$
$$(H_3 N, H O, P O_{2\frac{1}{2}}) + (2 Mg O + P O_{2\frac{1}{2}}) + 12 H O,$$

u. a. m., welche eine ähnliche Umwandlung nicht zulassen.

Der Uranit von Autun besteht nach Berzelius aus

Ba O	1,51	1,57 = 0,59 Ca O	$1\frac{1}{2}$	42,75	6,09
Ca O	5,66	5,89			
$Ur O_{1\frac{1}{2}}$	59,37	61,80	6	444,00	63,23
$P O_{2\frac{1}{2}}$	14,63	15,23	3	107,10	15,27
H O	14,90	15,51	12	108,00	15,40
Mg O, Mn O, $Sn O_2$, Bergart	3,10	100,00		614,35	100,00.
	100,17.				

$$(1\frac{1}{2} Ca O + P O_{2\frac{1}{2}}) + 2 (Ur O_{1\frac{1}{2}} + P O_{2\frac{1}{2}}) + 4 (Ur O_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2} H O) + 6 H O.$$

Der Chalkolith ist, ebenfalls nach Berzelius, zusammengesetzt aus:

Cu O . . .	8,44	—	1½	—	59,4	—	8,27
Ur $O_{1\frac{1}{3}}$ . .	60,25	—	6	—	444,0	—	61,80
P $O_{2\frac{1}{2}}$ . .	15,57	—	3	—	107,1	—	14,91
H O . . .	15,05	—	12	—	108,0	—	15,02
	99,31				718,5	—	100,00.

Gangart 0,70.

und seine Formel, der des Uranits conform:

$$(1\frac{1}{2}\ Cu\,O + P\,O_{2\frac{1}{2}}) + 2\ (Ur\,O_{1\frac{1}{3}} + P\,O_{2\frac{1}{2}}) + 4\ (Ur\,O_{1\frac{1}{3}} + 1\frac{1}{2}\ H\,O) + 6\ H\,O.$$

Die beiden letzten Formeln nehmen sich nach Berzelius's Zahlen so aus:

$$(3\ R\,O + P_2\ O_5) + 2\ (Ur_2\ O_3 + P_2\ O_5) + 4\ (Ur_2\ O_3 + 3\ H\,O) + 12\ H\,O.$$

Die von Berzelius selbst nach den alten Erfahrungen über das Uran aufgestellte Formel ist:

$$(3\ R\,O + P_2\ O_5) + 2\ (Ur_2\ O_3 + P_2\ O_5) + 24\ H_2\,O.$$

H. Peligot giebt für den Uranit die Formel:

$$P_2\ O_5,\ 2\ (U_2\ O_2)\ O,\ Ca\,O,\ 8\ H_2\,O,$$

und meint, dafs durch diese Darstellung der Körper eine dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entsprechende Zusammensetzung erhalte, dahingegen mit der Annahme eines Sesquioxydes die anomalste Constitution zeige. Es ist schwer zu entscheiden, was in dieser Beziehung für Anomalie zu halten sey, die oben aufgestellte Formel oder die von H. E. Peligot vorgebrachte Ansicht. Soviel ist jedoch gewifs, es lassen sich jener eine grofse Anzahl analoger Formeln an die Seite stellen, dieser aber fehlt jedwede Analogie.

Digitized by Google

Darstellung des Urans.

Der Körper, den man bisher für metallisches Uran gehalten und von dem neuerlich Peligot zu zeigen gesucht hat, dafs er ein Oxyd, oder wie er es absurd genug nennt, ein zusammengesetztes Metall sey, wird am leichtesten auf folgende Art erhalten:

Man löst das gelbe ammoniakhaltige Uranoxyd in Salzsäure, versetzt die Lösung mit einem Ueberschufs von Salmiak und ungefähr eben so viel Kochsalz, verdampft zur Trockne und erhitzt die Masse in einem bedeckten Tiegel bis zur Verflüchtigung allen Salmiaks, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes. Bei Auflösung der Masse in Wasser bleibt das Uran als ein schwarzes, krystallinisches Pulver zurück. Das Kochsalz dient nur zum Schutz gegen den Zutritt der Luft. W.

Neues Vorkommen des Vanadiums.

Das Vanadium, dieses bisher so seltene Metall, fängt an sich mehr zu zeigen. Ich habe gefunden, dafs es auch in dem *Uranpecherz* enthalten ist; nicht in allem, namentlich nicht in dem ganz reinen, homogenen, sondern nur in einem sehr gemengten, welches nach Versuchen, die Hr. Borchers hierüber angestellt hat, aufserdem noch Verbindungen von Selen, Schwefel und Arsenik mit Kupfer, Eisen, Blei, Zink und Kobalt enthält. An den untersuchten Stücken, so deutlich schon im Aeufsern die fremden Einmengungen sich zeigten, war nicht auszumitteln, in welcher Form das Vanadium darin enthalten ist; gewifs wird es aber bald glücken, das eigenthümliche Vanadin-Mineral im ungemengten Zustande zu entdecken, welches zu Joachimsthal

oder Johann-Georgenstadt als Begleiter des Uranerzes vorkommen mufs.

Aus wenigen Unzen von diesem Uranerz wurde über 1 Gramm reine Vanadinsäure erhalten, und zwar ganz einfach auf die folgende bekannte Art: das gepulverte Erz wurde mit ungefähr gleichviel Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte farblose Lösung mit Salpetersäure neutralisirt.

Die Gegenwart der Vanadinsäure giebt sich hier schon dadurch zu erkennen, dafs die Flüssigkeit durch überschüssig zugesetzte Salpetersäure eine lebhaft gelbe Farbe annimmt. Man fällt sie nun, wenn sie ganz neutral ist, mit Chlorbarium oder essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, indem man ihn damit kocht. Man filtrirt das schwefelsaure Salz ab, neutralisirt die gelbe Flüssigkeit, welche Vanadinsäure und Arseniksäure enthält, mit Ammoniak und stellt ein grofses Stück Salmiak hinein. In dem Maafse, als sie sich damit sättigt, schlägt sich vanadinsaures Ammoniak nieder, welches man mit concentrirter Salmiaklösung abwäscht. Beim Erhitzen an der Luft hinterläfst es Vanadinsäure, schon durch ihre Farbe, ihre Schmelzbarkeit und ihre Krystallisation beim Erstarren sehr characterisirt.

W.

Bemerkungen über den Diamant.

Die interessante Mittheilung von Hrn Petzholdt*), dafs die Asche von verbrannten Diamanten Spuren einer organisirten Structur zeige, hat mich veranlafst, eine gröfsere Anzahl sowohl

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXII. S. 144. und diese Ann. Bd. XL. S. 252.

Digitized by Google

roher als geschliffener Diamanten unter dem zusammengesetzten Mikroscop zu betrachten. Allein in keinem der 50 Exemplare, die fast alle Unreinigkeiten, d. h. fremde Einschlüsse enthielten, war mit Sicherheit etwas zu entdecken, was auf eine organisirte Structur schliefsen liefs. Bei einigen bräunlich und grün gefärbten Krystallen zeigte es sich, dafs die Farbe nicht gleichförmig durch die ganze Masse des Diamants verbreitet, sondern dafs das Färbende nur hier und da in einzelnen rundlichen Parthien oder Wolken angesammelt war, jedoch, wie es schien, nicht in fester Form abgelagert, sondern aufgelöst oder wie aufgelöst vertheilt. Bei den grünen Diamanten waren diese Parthien tief smaragdgrün. Ob das Färbende vielleicht organischer Natur sey, erhitzte ich einen grünen Krystall vorm Löthrohr bis zum Glühen. Nach dem Erkalten war er braun geworden, und unter dem Mikroscop erschienen nun alle früher grün gewesenen Parthien braun, zum Theil auch schwarz. In einem ansehnlich grofsen braunen Krystall dagegen veränderten die braunen Flekken beim Glühen ihre Farbe durchaus nicht. Indessen ist es auffallend, dafs die Fehler oder Unreinigkeiten in den *geschliffenen* Diamanten mehrentheils aus kohlschwarzen, ganz undurchsichtigen Theilchen bestehen, die bisweilen ganz das Ansehen einer verkohlten organischen Materie haben, und welche da, wo sie beim Schleifen entblöfst werden, die Bildung kleiner Gruben veranlassen. Man sollte fast glauben, dafs sie durch Ausglühen der Steine entstanden wären. W.

Ueber den Antimongehalt der arsenigen Säure;

von *A. Wiggers.*

Vor einiger Zeit versuchte ich, wasserklare Stücke von arseniger Säure unter Salzsäure aufzubewahren, um sie durch-

Digitized by Google

sichtig zu erhalten. Dieses gelang nicht; sie wurde darin ebenfalls allmälig trübe und undurchsichtig, aber die Prüfung der davon wieder abgegossenen Salzsäure zeigte einen nicht unbedeutenden Gehalt an Antimonoxyd $Sb_2 O_3$, und da es in vielen Fällen nicht unwichtig ist zu wissen, dafs dieses Antimonoxyd darin vorkomme, so erlaube ich mir diese Beobachtung mitzutheilen. Bei der Sublimation geht das Antimonoxyd grofsentheils mit in das Sublimat, woraus es sich ergiebt, dafs es als Antimonoxyd darin enthalten ist; zum kleineren Theil bleibt es zurück. Salzsäure löst eine solche arsenige Säure völlig auf und giebt damit eine Lösung, die durch Wasser weifs gefällt wird und mit Schwefelwasserstoff anfangs einen rothen Niederschlag giebt von $Sb_2 S_3$ und darauf einen gelben von Schwefelarsenik. Salpetersäure löst sie in der Wärme auf, mit Zurücklassung von arseniksäurehaltigem Antimonoxyd, welches sich dann in Salzsäure und auch in Weinsäure leicht auflöst, und damit eine Lösung bildet, die alle Reactionen auf Antimonoxyd zeigt. Ich habe mehrere Sorten käuflicher arseniger Säure auf einen Antimonoxydgehalt geprüft; in einigen habe ich ihn gefunden, in anderen nicht. Der Antimonoxydgehalt variirt, so dafs ich deshalb keine quantitative Bestimmung desselben gemacht habe. Die Herkunft der untersuchten Proben war mir zum Theil unbebekannt, aber bestimmt kann ich angeben, dafs die glasige arsenige Säure, welche seit einigen Jahren sehr schön zu Andreasberg am Harz gewonnen wird, eine nicht unbedeutende Menge von Antimonoxyd enthält *).

*) Dieses Vorkommen von Antimonoxyd im Arsenik kann auch bei gerichtlichen Untersuchungen in Betrachtung kommen.
Die Red.

Digitized by Google

Ueber eine Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas;

von *F. A. Walchner* *).

In einer Nacht gegen Ende Juli des verflossenen Sommers, sahen viele Personen unserer Stadt, welche vor Mitternacht über den Ludwigsplatz und an dem dort stehenden Brunnen vorübergiengen, so wie die mehrsten Anwohner des Platzes, einzelne kleine hellleuchtende Flammen von dem Wasserspiegel der Brunnenschale aufsteigen. Die seltsame Erscheinung dauerte über eine Stunde. Ich erhielt des andern Tages durch die Güte des Herrn Oberstkammerherren Grafen von Broussel, welcher auf diesem Platze wohnt, vor dessen Haus der Brunnen steht, und welcher Zeuge des Vorgangs gewesen war, die Anzeige davon, mit der Bemerkung, dafs er in der Person des am Brunnen ganz nahe wohnenden Chirurgen Seitt, einen aufmerksamen Beobachter aufgestellt und diesem aufgetragen habe, mich sogleich beizurufen, wenn die Erscheinung sich nochmals einstellen sollte.

Sie trat erst am 27. d. M. wieder ein, an welchem ich Nachts 8 Uhr, vom Herrn Seitt an die Stelle gerufen, Gelegenheit hatte, mich vollkommen von der Richtigkeit der mir bei der ersten Anzeige gemachten Beschreibung des Phänomens zu überzeugen.

Es stiegen an zwei Stellen des Wasserspiegels der tiefen Brunnenschale, einzelne farblose Luftblasen, in Zwischenräumen von 2 — 3 Minuten auf, welche sich an der Luft mit einem kleinen Knall von selbst entzündeten, mit hellleuchtender Flamme abbrannten und den eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch nach faulen Fischen verbreiteten. Bei dem unerwarteten Eintreffen dieser Erscheinung war ich mit keiner Vorrichtung zum Auffangen des Gases versehen und bei der grofsen Entfer-

*) Briefliche Mittheilung.

nung meines Laboratoriums von dieser Stelle, konnte ich in kurzer Zeit keine solche zuwegebringen. Ich mufste mich daher mit dieser Beobachtung, mit den Wahrnehmungen des Auges und des Geruchsinns begnügen. Nach diesen kann ich aber die Luftblasen, welche ich selbst während ½ Stunde ziemlich gleichförmig in den genannten Zwischenräumen an der Oberfläche des Wassers erscheinen sah, für nichts anderes, als für selbstentzündliches *Phosphorwasserstoffgas* halten.

Als ich des folgenden Tages die Brunnenschale näher untersuchte, fand ich die Seitenwände und den Boden derselben gänzlich mit Conferva rivularis überkleidet und sah ich auf dem Boden, und zwar genau unter jenen beiden Stellen, an welchen die Gasblasen an der Oberfläche des Wassers erschienen waren, todte *Fische* im Zustand der Fäulnifs liegen.

Unter diesen Umständen ist die Entstehung von *Phosphorwasserstoff* sehr begreiflich. Ein phosphorisches Leuchten faulender Fische ist schon öfters beobachtet worden.

Der Ludwigsplatz, auf welchem der Brunnen steht, an dem die beschriebene Beobachtung nun wiederholt gemacht werden konnte, ist einer der Marktplätze unserer Stadt, auf welchem namentlich auch der Fischmarkt abgehalten wird, während dessen öfters einzelne absterbende oder todte Fische in das Wasser der Brunnenschale geworfen werden.

Was man nach der Analogie schon seit längerer Zeit angenommen, dafs sich bei Fäulnifs thierischer Substanzen, welche Phosphor- oder phosphorsaure Verbindungen enthalten, *Phosphorwasserstoff* bilde, das hat nunmehr durch directe Beobachtung seine Bestätigung erhalten. So glaube ich sagen zu dürfen, da meines Wissens keine ältere directe Beobachtung eines natürlichen Vorkommens dieser Verbindung vorliegt. Ihre Eigenschaften sind so augenfällig, dafs sie ein Chemiker nicht wohl verkennen kann, wenn er ihr Auftreten im Contact mit der Luft sieht und ihren Geruch bestimmt wahrnimmt. Es ist jetzt Vorkehrung getroffen, damit

Digitized by Google

das Gas aufgefangen wird, wenn es nochmals erscheint, um es sodann einer genauen chemischen Prüfung unterwerfen zu können.

Angenommen, die Irrlichter bestehen aus brennenden Gasen, so kann man nach der beschriebenen Beobachtung mit Grund angeben, die Entzündung der Gase könne durch natürlich vorkommendes, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas geschehen.

Carlsruhe, den 30. October 1841.

Antwort auf Hrn. Dumas's Rechtfertigung*) wegen eines Plagiats;

von *J. Liebig.*

So wiederwärtig es für mich auch ist, mich in einen Prioritätsstreit mit Herrn Dumas einzulassen, so kann ich jetzt, wo der Gegenstand zur öffentlichen Besprechung gekommen ist, die Gründe nicht vorenthalten, welche den Vorwurf des Plagiats zu motiviren vermögen.

Ich habe im Wintersemester $18^{40}/_{41}$ die Substanz meines Vortrags über die Anwendung der organischen Chemie auf Thierphysiologie und Pathologie, meinen damaligen Zuhörern in der Form von sieben Propositionen, Anfang Februar, diktirt; dieses Diktat nahm den Raum von 18 eng geschriebenen Quartseiten ein, und umfafste demnach etwas mehr als die blofse Mittheilung dieser Propositionen.

Ich hatte schon damals die Absicht, ein kleines Werk über chemische Thierphysiologie herauszugeben und da die Schlüsse, zu denen ich gelangte, den herrschenden Ansichten über Ernährung, Respiration etc. schnurstracks entgegen waren, und eine übereilte Publication in so wichtigen Dingen mir eine Art von

*) Annales de chimie T. IV. p. 115.

Digitized by

Vergehen gegen die Wissenschaft zu seyn schien, so sandte ich zu derselben Zeit (also im Anfang des Jahres 1841) das oben erwähnte Diktat an drei der ausgezeichnetsten mir befreundeten Physiologen Deutschlands und zwar an die Herrn Professoren Müller in Berlin, Tiedemann in Heidelberg und Wagner in Göttingen, um mir ihren Rath und die Erfahrungen zu erbitten, welche in physiologischer Hinsicht meinen Ansichten denkbarer Weise entgegen wären.

Unter einer dieser Propositionen handelte ich den Respirationsprozefs ab und die Beziehungen der Galle als Respirationsmittel.

Die zweite Proposition heifst: die *stickstoffhaltigen Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreiche sind identisch* in ihrer Zusammensetzung mit den *Bestandtheilen des Blutes.*

Eine andere: *Zucker, Amylon, Gummi* sind keine Nahrungsmittel, sie dienen zur Bildung des Fettes und zur Respiration.

Da nun im Wintersemester $18^{40}/_{41}$ unter meinen Zuhörern sich ein trefflicher junger Chemiker befand, der mir von Herrn Dumas selbst, empfohlen war, (Herr Marignac aus Genf, gegenwärtig Professor der Chemie in Genf, damals noch Eleve der Bergschule in Paris) und dieser junge Mann, Ende Februar 1841 nach Paris zurückreiste, so hatte ich allen Grund zu glauben, dafs meine Ansichten den französischen Chemikern, namentlich Herrn Dumas, nicht unbekannt geblieben waren.

Zu dieser Zeit, oder etwas später erschien die Arbeit der Herren Dumas und Boussingault über die Zusammensetzung der Luft, sie war von Betrachtungen über die Ursachen des constanten Sauerstoffverhältnisses der Atmosphäre begleitet, welche, man kann beinahe sagen wörtlich, in dem von mir publizirten Werke »La chimie organique appliquée à l'agriculture et à la physiologie,« Paris, Fortin, Masson & Comp. 1840, enthalten sind.

Zu diesem Unrechte fügte Herr Dumas ein zweites, denn in der von ihm Ende August publizirten Vorlesung entwickelte er den Ernährungsprocefs im Thiere mit Zugrundelegung meiner eignen und den in Giefsen angestellten Forschungen über die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen vegetabilischen Nahrungsmittel, ohne die Grundlage zu nennen, die ihn zu seinen Schlüssen berechtigte.

Ich sage, es waren *meine* Forschungen, weil sich erstens Herr Dumas niemals mit der Analyse des Pflanzenfibrins, -Albumins, -Casein's beschäftigt hat; weil zweitens, die Analysen des Klebers und Pflanzenalbumins von Herrn Boussingault eine von der des Fibrins und Albumins im Blute abweichende Zusammensetzung ergeben haben und weil drittens Herr Dumas vor dem Jahr 1841 keine Analysen des Blutes oder des Fibrins und Albumins im Blute angestellt hat.

Ich bitte wohl zu beachten, dafs es in Paris als eine Art von nothwendigem Schutz angesehen wird, die unbedeutendste neue Erfahrung oder Thatsache sogleich der Publicität zu übergeben oder der Akademie mitzutheilen, dafs wenn also eine der wichtigsten und für die Physiologie erfolgreichsten Entdeckungen, die Entdeckung nämlich der Gleichheit in der Zusammensetzung des Pflanzen-Fibrins, -Albumins und -Caseins mit den Blutbestandtheilen, der Akademie in Paris nicht mitgetheilt wird, so kann man daraus den sichern Schlufs ziehen, dafs keine Untersuchungen in Frankreich darüber gemacht worden sind. Herr Mulder hatte zwar vor mir Protein als ein Produkt der Zersetzung des Pflanzenalbumins erhalten, allein auch Horn liefert mit Kali behandelt Protein, ohne dafs hieraus geschlossen werden kann, dafs Horn identisch mit Fibrin oder Albumin ist.

Ehe sich Herr Pr. Denis an mich wandte um zur Stütze seiner wichtigen Entdeckung über die Verwandlung des Blut-Fibrins in Albumin und Casein eine vergleichende Analyse des

Digitized by

Fibrins und Blutserums zu veranlassen, waren von ihm alle Mittel erschöpft, um die Pariser Chemiker zu dieser Untersuchung zu vermögen, ja die von ihm entdeckte Thatsache, ich bitte wohl zu beachten, eine Thatsache, war der Gegenstand des Spottes und Hohnes der Pariser Chemiker und Physiologen zusammengenommen; und nun kommt einer davon und will behaupten, dafs nicht nur die Identität des Blutfibrins und Albumins, welche seit drei Jahren durch Mulder dargethan war, nein auch die Identität der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, vor den in dem hiesigen Laboratorium unternommenen Untersuchungen, welche Jahre in Anspruch nahmen, in Paris bekannt und als eine ausgemachte Wahrheit angenommen gewesen sey.

Herr Dumas ist nicht gewohnt, seine Untersuchungen allein zu machen, er bedient sich dazu gutmüthiger Gehülfen, welche seinen Tisch mit Speisen besetzen, die sie zubereiten und sich mit den Brocken begnügen, die davon abfallen. Wer ist es denn, der mit ihm die Zusammensetzung der genannten stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe vor dem Jahr 1841 ermittelt hat? Jetzt, wo er sieht, welchen Nutzen er aus den Erfahrungen und Arbeiten des Herrn Boussingault zu ziehen vermag, der ohne seine Hülfe zu seinen wichtigen und schätzbaren Resultaten zu gelangen wufste, jetzt escamotirt er ihm das Instrument aus der Hand und will uns glauben machen, als ob nur er darauf zu spielen verstände. Während Herr Dumas seine Kraft in werthlosen Spekulationen über Substitutionstheorie zersplitterte, haben wir in Deutschland neue Gruben eröffnet, deren Bedeutung ich selbst ihm in diesen Annalen Bd. XXXVIII. S. 195. zum klaren Bewufstseyn gebracht habe. Erst seit dieser Zeit hat sich Herr Dumas diesen Richtungen zugewendet, aber giebt ihm diese Herablassung das Recht sich unserer Erze zu bemächtigen? Warum hat denn Herr Dumas den Knoten nicht zerhauen zur Zeit, wo es ein Verdienst gewesen wäre, seine gegenwärtigen Ansichten geltend zu machen, wo er mit ansah und geschehen lief, dafs sich

Digitized by Google

seine Collegen in der Akademie in den Fragen über die Nahrhaftigkeit der thierischen Gallerte vor den Augen der Welt prostituirten?! Er that es nicht, weil ihm das Verständnifs erst später aufgeschlossen wurde, weil ihm völlig unbekannt war, welche Bestandtheile der Pflanzen in der Blutbildung Antheil nehmen.

Wie ist denn Herr Dumas zu der Formel C_{48} H_{74} N_{12} O_{15} für Fibrin und Albumin gekommen? Diese Formel drückt nämlich kein Atomgewicht aus, sondern ich habe sie aus der Zusammensetzung der Choleinsäure und der Harnsäure construirt, sie ist der Ausdruck einer Combination, die sich auf die Analyse des Blutes stützt, und kann nur durch diese Combination gerechtfertigt werden.

Was die Ansicht des Herrn Dumas über den Respirationsprocefs betrifft, so hat lange vor ihm und mir die französische und deutsche Physiologie die Meinung Lavoisier's, dafs in der Lunge selbst ein Verbrennungsprocefs vor sich gehe, als falsch erkannt und in allen neuern physiologischen Werken ist angenommen, dafs die Wärmeentwickelung, soweit sie von dem Blute abhängig sey, (denn man suchte sie noch anderwärts) nicht in den grofsen Blutkanälen, sondern in den feinsten Gefäfsen stattfinden müsse.

Was Herr Dumas zur Begründung seiner Ansichten in der Form von unmotivirten Meinungen, die er bei diesem und jenem Berichte geäufsert hat, anführt, finde ich unpassend und unwürdig, weil sie sich nicht auf Untersuchungen stützen. Dergleichen Meinungen werden *nie* zum Gegenstande einer Widerlegung gemacht, eben weil es nur Meinungen sind und sie dürfen defshalb nicht als Beweise gelten, um Ansichten zu stützen, die keinen experimentellen Hintergrund haben.

Die letzte Bemerkung, (denn die übrigen sind keiner Erwähnung werth) die ich zu machen habe, betrifft die Schlüsse

des Herrn Dumas über den Ursprung des Stickstoffs in den Pflanzen. Herr Dumas führt an, dafs ihn die Angabe des Herrn Schattenmann über die günstige Wirkung der Ammoniaksalze auf die Vegetation, welche vor der Bekanntmachung meines Buches zu seiner Kenntnifs gekommen sey, veranlafst habe, die Quelle des Stickstoffs dem Ammoniak zuzuschreiben.

Was nun die Angabe des Herrn Schattenmann betrifft, so zeigt sie nur, wie unbekannt ihm, Herrn Dumas, und den französischen Oekonomen die Erfahrungen sind, die man in Belgien, in Deutschland und England seit so langer Zeit über den Einflufs des Urins und der Ammoniaksalze auf die Vegetation gemacht hat, schon H. Davy führt in seiner 1814 erschienenen Agriculturchemie an, dafs vor allem günstig sich das kohlensaure Ammoniak gezeigt habe, und selbst aus dem „Allgemeinen Anzeiger der Deutschen," einer Zeitschrift, welche alles dem Leben und den Gewerben Nützliche bespricht, können empfehlende Artikel über die günstige Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks citirt werden, und es sollte mich nicht wundern, wenn gerade durch dieses Blatt Herr Schattenmann, (ein Elsäfser, Besitzer des ausgezeichneten Alaunwerkes bei Buxweiler) veranlafst wurde, vergleichende Versuche anzustellen.

Ob nun aber aus dem Stickstoff des schwefelsauren Ammoniaks, was Herr Schattenmann als Düngmittel anwandte, vernünftigerweise Schlüsse gezogen werden konnten oder durften, über den Ursprung des Stickstoffs in den Pflanzen der Urwälder Brasiliens, ehe meine Untersuchung über den Ammoniakgehalt des Regenwassers bekannt wurde, darüber wird Niemand im Zweifel seyn. Diese Schlüsse konnten vorher keine Geltung haben.

Meine Untersuchung des Regenwassers war viele Monate vorher bekannt, ehe sie durch mein Buch verbreitet wurde, sie war auch Herrn Dumas früher bekannt; es ist wenigstens nicht wahrscheinlich, dafs Herr Boussingault die Kenntnifs dersel-

ben seinem Mitarbeiter im Felde der Physiologie vorenthalten hat, da er lange vor der Publikation meines Buches, sich veranlafst fand, eine Correspondenz darüber mit mir anzuknüpfen.

Was die Meinung betrifft, dafs in der Vegetation Wasser zersetzt werde, so bedurfte es der Versuche des Hrn. Boussingault nicht, um sie als eine ausgemachte Wahrheit anzusehen, in keiner einzigen physiologischen oder chemischen Schrift ist je bezweifelt worden, dafs nur das Wasser den Pflanzen den Wasserstoff zur Bildung des Wachses, des Terpentinöls etc., so wie zu allen wasserstoffhaltigen Bestandtheilen liefern kann. Die Beweise für so schlagende Beobachtungen und Thatsachen, wie sie Saussure geliefert hat, in neuen Experimenten zu suchen, ist eine Krankheit, mit der die Physiologen von jeher heimgesucht worden sind. J. L.

Mitscherlich und die Gährungstheorie.

In einem vom Herrn Mitscherlich vor der Akademie in Berlin gehaltenen Vortrag, welcher gegen meine Ansicht über die Fäulnifs und Gährung gerichtet ist, benutzt derselbe einige leicht zu erklärende Thatsachen, um die Existenz der katalytischen Kraft in einer neuen Form aufrecht zu erhalten.

Ich bemerke Herrn Mitscherlich, dafs alle seine Beweise keinen Werth haben, so lange der Grundstein seiner Ansicht nicht feststeht; ehe er also erklärt haben wird, warum die Aethermischung bei 140° und nicht bei 78° (dem Kochpunkt des Alkohols) siedet, ehe er uns die katalytische Wirkung eines Sandkorns auseinander setzt, durch welches das Knallsilber zum Verpuffen gebracht wird, will ich mir die Mühe nicht geben, in eine nähere Betrachtung seiner Versuche einzugehen. Ich rathe ihm übrigens seine Theorie auf die Milchgährung nicht auszudehnen, damit

Digitized by Google

der Käse (der nach den Forschungen des gelehrten Akademikers ähnlich der Bierhefe eine Pflanze ist) im Preise nicht sinkt, seine physiologischen Entdeckungen bedrohen die preufsische Nation ohnedieſs mit einem schweren Unglück, wenn die Regierung, was zu befürchten steht, auf die Kartoffeln eine hohe Steuer legt. Der scharfsinnige Forscher ist nämlich zu der Ansicht gelangt, dafs man sich an Kartoffeln einen Branntweinrausch essen kann *).

Ich wünsche zuletzt, dafs der Autor der sieben Abhandlungen *„über Intensität der chemischen Verwandtschaft“* meinen Rath befolgen möge, die Chemiker nämlich nicht ferner mit seinem Altweibergeschwätz zu belästigen, dafs er aufhören möge, sich der Resultate von Untersuchungen zu bemächtigen, die er nicht gemacht hat. J. L.

Hlubek und die organische Chemie.

In meinem Buche „die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur“ habe ich die Meinung ausgesprochen, dafs es bei dem gegenwärtigen Zustand der Ausbildung vieler Lehrer der Landwirthschaft sehr schwer halten dürfte, wissenschaftliche Principien in einem Fache geltend zu machen, welches bis auf den heutigen Tag principienlos geblieben ist.

Es giebt aber vielleicht nach der Medicin keinen Zweig des

*) „Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dafs bei vegetabilischer Nah„rung im Darmkanal neben der Verdauung ein Gährungsprocefs statt„findet, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden; „diese ist die gewöhnliche Ursache der Blähungen, vom Blut kann „die Kohlensäure aufgelöst und durch die Lungen exhalirt werden.“ Ausgezogen aus dem Vortrag des Herrn Mitscherlich in der Sitzung der Akademie vom 2. December 1841, siehe Bericht vom Monat December Seite 394. und 411.

Wissens, zu dem der Lehrer einen so grofsen Umfang von Kenntnissen bedarf wie für die Agricultur und eine gründliche Ausbildung in der Chemie habe ich, als eine der ersten Bedingungen, ohne welche keine Einsicht erwartet werden kann, vorangestellt.

Das Studium der Chemie umfafst nicht nur die Bekanntschaft mit gewissen Erscheinungen oder Thatsachen, sondern es giebt auch dem, welcher sich damit beschäftigt, Aufschlufs über die Art und Weise, wie man in der Naturforschung zu Resultaten gelangt.

Was ich an Widerspruch von Seiten der Chemiker zu erwarten hatte, machte mir nicht die geringste Sorge, denn in Streitfragen giebt es kaum ein Feld, auf dem man sich so leicht verständigt, wie in der Chemie. Aber dafs meine Lehren den Lehrern der Landwirthschaft, welche keine Kenntnisse in Chemie besitzen, unverständlich bleiben müfsten, darüber habe ich mich in der That nicht getäuscht.

Was den Mangel an Principien betrifft, so will ich diefs mit einem Beispiel belegen: In den Quat. Journ. of Agriculture sind zwei Artikel über mein Buch erschienen, worin der Autor (Madden?) die Humussäure vertheidigt, und einen der Hauptbeweise gegen meine Ansichten findet er darin, dafs der Wald keineswegs ohne Dünger bleibe, erstens werde er durch den Koth der Vögel und zweitens durch die abfallenden Blätter der Bäume gedüngt!

Im Gegensatz zu dieser Ansicht zeigt ein Artikel in Loudon's Gardener's Chronicle, dafs meine Ansicht über den Ursprung des Kohlenstoffes durchaus nicht neu sey, Niemand habe heutzutage noch die Meinung gehegt, dafs die Humussäure in einer andern Weise als in der Form von Kohlensäure den Kohlenstoff liefere, dafs die Quelle des Kohlenstoffs in der Kohlensäure der Atmosphäre gesucht werden müsse, sey ja längst bewiesen.

Der eine landwirthschaftliche Schriftsteller hält es also für eine ausgemachte Sache, dafs die Pflanzen von dem Humus und der Humussäure, der andere (Loudon oder Henslow?) dafs sie von der Kohlensäure ihren Kohlenstoff empfangen. Einen bessern Beweis, dafs man in der Landwirthschaft darüber noch nicht im Reinen war, dürfte man schwerlich erwarten können.

Seit vielen Monaten bin ich mit einer kleinen Schrift über die Anwendung der organischen Chemie auf Physiologie und Pathologie beschäftigt, welche jetzt beendigt ist; meine Zeit und Gedanken waren hierdurch so in Anspruch genommen, dafs ich von den vielen Vorwürfen, die man meinem Buche machte, keine Notiz nehmen konnte. Jetzt, wo ich etwas freier athmen kann, will ich mir das Vergnügen nicht länger vorenthalten, den unterrichteten Landwirthen einige Beweise an die Hand zu geben, wie wenig sie von den Lehrern der Landwirthschaft in Beziehung auf eine wissenschaftliche Begründung ihres Faches erwarten dürfen, und wie richtig ich diese Klasse von Personen beurtheilt habe.

Unter denen, die sich für Begründung meiner Ansichten die ausgezeichnetsten Verdienste erwarben, mufs ich Herrn Dr. F. Hlubek, *Professor der Land- und Forstwissenschafts-Lehre am Joanneum zu Grätz*, Referenten des Centralausschusses der k. k. steiermärkischen Landwirthsschafts-Gesellschaft und Mitgliede mehrer landwirthschaftlichen Vereine des In- und Auslandes voranstellen. In seiner „Beleuchtung der organischen Chemie," Grätz 1842, giebt er S. 12 als die Grundideen meines Werkes folgende an:

1) *dafs die Pflanzen mit dem Kohlenstoff hinreichend durch die Kohlensäure der Atmosphäre, welche sie durch den Athmungsprocefs der Thiere erhält, — versehen werden.*
2) *dafs die Wirkung des Düngers lediglich in der Zuführung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak bestehe.*

Digitized by Google

Es möchte wohl sehr schwer seyn, den Beweis für diese beiden Sätze aus meinem Buche zu entnehmen, wenn sich der Beweisführer die Mühe nehmen will, die Kapitel meines Buches über die *Cultur, die Wechselwirthschaft und den Dünger* mit einiger Aufmerksamkeit durchzulesen. Ich würde Unrecht haben zu leugnen, dafs im ersten Kapitel über den Ursprung des Kohlenstoffs und die Wirkung des Humus parodox scheinende Sätze sich finden lassen, allein ich dachte diese Widersprüche durch das Nachfolgende harmonisch gelöst und alle Zweifel beseitigt, und setzte voraus, dafs ein wahrhaft Gebildeter sie auf Rechnung des Styles setzen würde. Aus diesem Mangel an Verständnifs ist nun die Schrift des Herrn Dr. Hlubek entsprungen und ich will versuchen, mich demselben auf eine andere Art verständlich zu machen.

„Der erste parodox klingende Satz heifst: der Humus hat keinen directen Einflufs auf den *Ertrag* eines Stück Feldes an *Kohlenstoff*, denn es giebt Felder, welche, ohne je *Humus* zu empfangen, mehr Kohlenstoff produciren, wie gleiche Flächen gedüngtes Land."

Man wird mir wohl zugeben können, dafs ich Flächen Landes kenne, die keine Spur von Kohlenstoff produciren, obwohl sie täglich gedüngt werden, z. B. die starkbefahrene Chaussée, welche von Giefsen nach Frankfurt führt; dafs ich andere weifs, welche, wie in der Umgegend von Berlin, einige Grashalme hervorbringen, dafs mir wieder andere bekannt sind, welche pr. Morgen 100 Pfund und zuletzt Felder, welche 1000 Pfund Kohlenstoff produciren. So giebt es denn unter andern gedüngtes Land, auf dem 20,000 Pfund Runkelrüben (1000 Pfund Kohlenstoff) wachsen, es giebt Rockenfelder, (ebenfalls gedüngtes Land), welche an Korn und Stroh 1000 Pfund Kohlenstoff produciren.

Auf ungedüngtem Lande wachsen keine 20,000 Pfund Runkelrüben und keine 800 Pfund Korn und 1780 Pfund Stroh und von

gewissen gedüngten Feldern erhält man diesen Ertrag auch nicht, aber gleichviel, es giebt Rüben- und Getreidefelder, von denen man, gut bearbeitet und gedüngt, 1000 Pfund Kohlenstoff erntet.

Die Ursache des ungleichen Ertrages zweier Felder von gleicher Beschaffenheit, wovon das eine gedüngt, das andere nicht gedüngt ist, sucht man mit dem gröfsten Rechte in dem *Dünger.*

In dem Dünger mufs die Ursache liegen, warum das eine Feld mehr wie das andere trägt. Worauf mag nun wohl die Wirkung des Düngers beruhen? Sind es die kohlenstoffhaltigen Bestandtheile des Düngers, der *Humus?* oder was sonst?

Zur Lösung der Frage, ob die Wirkung des Düngers in dem Humus beruhe, führten folgende Betrachtungen: Es giebt Felder, welche ohne je Humus als Dünger zu empfangen, Kohlenstoff produciren; Wiesen und Wälder liefern in der Form von Heu und Holz jedes Jahr einen gewissen Ertrag in Kohlenstoff, es giebt Wiesen, welche 10 Pfund, andere, welche 100 Pfund, es giebt welche, die 1000 Pfund Kohlenstoff produciren. So giebt es denn Holzbestände, aus denen man jährlich ohne Verminderung des ursprünglichen Gehaltes 10 Kubikfufs, oder 60 oder 92, selbst 115 Kubikfufs Holz hinwegnehmen kann. Es giebt Wald, welcher pr. Morgen 1000 Pfund Kohlenstoff producirt.

Es giebt also Getreideland, von dem (gedüngt und von nicht schlechter Beschaffenheit) 1000 Pfund Kohlenstoff geerntet werden können, es giebt Wiesen und Wald, die auf der nämlichen Fläche ebenfalls 1000 Pfund Kohlenstoff produciren und diese Flächen sind nicht gedüngt, sie erhalten keinen kohlenstoffhaltigen Dünger, keinen Humus zugeführt.

Ungedüngt würde das Rübenland oder Getreideland vielleicht nur 100 Pfund oder nur 200 Pfund Kohlenstoff geliefert haben, gewifs hat hieran der Dünger einen ganz entschiedenen Antheil gehabt, dafs aber der Kohlenstoff des Düngers (der Hu-

Digitized by Google

mus) nur eine sehr untergeordnete Rolle hierbei spielte, giebt sich dadurch auf die bestimmteste Weise zu erkennen, weil Felder, welche nicht die geringste Zufuhr an Kohlenstoff (als Dünger) erhielten, ebensoviel, ja noch mehr zu liefern vermögen, weil nach der Ernte, in den Wurzeln und dem Halme der Getreidepflanzen ebensoviel oder noch mehr Kohlenstoff zurückbleibt, als man im Dünger zugeführt hatte.

Kann man nun ernstlich glauben, dafs der hinweggenommene geerntete Kohlenstoff von dem Dünger stamme, wenn man ein Feld in sieben oder elf Jahren nur einmal düngt, wenn man jährlich 1000 Pfund Kohlenstoff hinwegnimmt, wenn man bei den Getreidepflanzen, bei Esparsette und Luzerne, in den Wurzeln, welche zurückbleiben, mehr Kohlenstoff vorfindet, als wie dem Lande im Anfang als Dünger zugeführt worden ist, wenn man Felder kennt (Wiesen und Wald), welche unausgesetzt jedes Jahr, ohne je kohlenstoffhaltigen Dünger erhalten zu haben, tausend Pfund Kohlenstoff liefern?

Die Ursache der Wirkung des Düngers mufs in etwas anderm gesucht werden; in dem Humus, den er enthält, kann sie nicht liegen.

Die Frage über den Ursprung des Kohlenstoffs hat Herr Hlubek mifsverstanden, und seine Berichtigung meiner Angaben über den Ertrag an Getreide, Rüben, Holz etc. zeigt, wie wenig er ihren Sinn erfafst hat. Wenn ein Morgen Land, der nicht gedüngt wird, jährlich 10 Pfund Holz liefert, so ist diefs für meinen Zweck, für die Beantwortung der Frage nämlich, woher diese 10 Pfund Holz den Kohlenstoff erhalten, gerade so werthvoll und als Argument genau so wichtig, als wenn er 3605 Pfund Holz (die von mir angegebene Zahl ist 2650 Pfund Holz) producirt hätte.

Herr Hlubek ist, wie es scheint, ein Rechenkünstler; leider einer von denen, die ich in meinem Aufsatze über den

Digitized by Google

Zustand der Chemie in Preufsen S. 20. (d. Ann. Bd. XXXIV. S. 111.) characterisirt habe, er fragt mich S. 20 s. Schr, warum ich die Untersuchung der Runkelrüben Peligot's und Braconnot's meiner Berechnung über den Gehalt der Rüben an Zucker, Zellgewebe und Wasser nicht zu Grunde gelegt habe, denn in diesem Fall würde der Ertrag an Kohlenstoff weit gröfser ausgefallen seyn. Der gelehrte Professor der Landwirthschaft dachte nicht daran, dafs der Wasser- und Kohlenstoffgehalt der Rüben mit dem Ertrage wechselt, dafs Rüben in Sand ohne allen Dünger gebaut nur 60 — 70 pCt. Wasser enthalten, aber dafs der Morgen in diesem Fall nur 60 bis 100 Centner Rüben liefert, vielleicht aber auch noch weniger.

So fand sich denn, dafs Rüben, von denen auf dem Morgen 200 Ctr. gezogen worden sind, nur 11 pCt. feste Substanz nach dem Austrocknen zurücklassen, was natürlich nicht ausschliefst, dafs es Rüben giebt, die weniger Wasser enthalten. Diefs beseitigt die Frage p. 22., ob eine solche Differenz im Kohlenstoffgehalte einer und derselben Pflanze durch die Analyse nachgewiesen werden könne, vollkommen. Derselbe Mann, der mich so scharf tadelt, giebt in seiner Beleuchtung auf Tabelle *A.* II. den Wassergehalt der Runkelrübe zu 86 pCt., ja sogar zu 90 pCt. an.

Was die Frage des Herrn Hlubek S. 19. betrifft: „Also enthalten nach Hrn. Liebig die Runkelrüben keine feuerbeständige Bestandtheile, welche sonst 3 — 6 pCt. betragen," dient die Antwort: Nein, diese feuerbeständigen Bestandtheile enthalten keinen *Kohlenstoff*.

Um die neue Theorie zu prüfen, schickt Herr Hlubek folgende Prämissen voraus: Nach den Analysen des Pflanzenschleims, Zuckers, Amylons, Gummis, Klebers, Heus, Strohs, Pflanzeneiweifs, Zellgewebes enthalten die Pflanzen im Durchschnitt 46 pCt. Kohlenstoff. Nach diesem, einen Rechner ganz entsprechenden Verfahren, dessen Unrichtigkeit er natürlich nicht einsehen kann, berechnet er nun in einer Tabelle, welche viel Zeit gekostet haben

Digitized by Google

mag, den Kohlenstoffertrag von 28 verschiedenen Erträgen und es zeigt sich, wie zu erwarten stand, eine grofse Differenz.

Was die Zahlen selbst betrifft, so sind sie falsch. In den Tabellen *A.* I. II. u. III. ist nämlich der Bodenertrag Kraut, Stroh, Samen etc. eines n. ö. Joches im Gewicht bei den meisten im *lufttrocknen* Zustande angegeben und in der Tabelle B. ist der Kohlenstoffgehalt nach dem oben erwähnten Durchschnitt der Analysen berechnet.

Die in den Analysen aufgeführten Zahlen beziehen sich aber nicht auf die lufttrockne, sondern auf die *wasserfreie* Substanz.

Um mich deutlich zu machen, enthält z. B. die von allen löslichen Theilen befreite Holzfaser bei 100° getrocknet 52 pCt. Kohlenstoff, das Holz in demselben Zustand der Trockenheit 50 pCt.

Das frische Holz enthält aber nur 25—30 pCt. Kohlenstoff, das lufttrockne Holz verliert bei 100°, 25 weitere pCt. an seinem Gewicht, es enthält bei 100° 50 pCt. und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet nur 36 — 38 pCt. Kohlenstoff.

Wenn also nach Tabelle *A.* der Ertrag an lufttrocknem Stroh beim Winterwaizen per Joch, 3000 bis 3600 ℔ beträgt, so darf ich auf Tabelle *B.* seinen Kohlenstoffgehalt nicht im wasserfreien Zustande berechnen; lufttrocken enthält das Stroh nur 38 pCt. Kohlenstoff.

Zahlenwerthe ohne verständige Anwendung können, wie diefs Beispiel zeigt, nicht als Anhaltpunkte zu sichern Schlüssen dienen, das blofse Rechnen thut es in diesen Dingen nicht.

Herr Hlubek zieht nun aus seinen Berechnungen folgende Belehrung für mich:

S. 23. „Fürs zweite kann der Herr Verfasser den gröfsern Ertrag, mithin den gröfsern Kohlenstoffgehalt dadurch erklären, ohne dem Dünger einen Antheil an ihrem Kohlenstoffgehalte zuzuschreiben, dafs die Pflanze aus dem Grunde üppiger auf dem

gedüngten Felde vegetirte, weil ihr in dem Dünger Stickstoff zugeführt wurde."

Zu diesem Schlusse bin ich denn auch S. 169. meines Buchs glücklich gekommen.

Ich habe zuletzt erwähnt, dafs die Pflanzen um aufs kräftigste zu vegetiren, noch anderer Bedingungen bedürfen, die ihr in dem Dünger gegeben werden müssen, diese Bedingungen sind von Herrn Hlubek unbeachtet geblieben. Ammoniak und Kohlensäure *allein* thun es auch nicht.

Es werden nach Herrn Hlubek S. 30. jährlich 168730 Millionen Centner Kohlensäure durch den Athmungsprocefs der Thiere erzeugt (den Kohlenstoff dieser Kohlensäure empfangen die Thiere, diefs wird wohl Herr Hlubek zugeben, von den Pflanzen), und es kommen auf 1 n. ö. Joch 1827½ Ctr., welche 393 Ctr. Kohlenstoff enthalten. Da nun der Kukuruz auf dieser Fläche nur 60 Ctr. Kohlenstoff im Maximo fixirt, so bleiben also (60 von 393 Ctr. abgezogen) 333 Ctr. Kohlenstoff. Die *europäischen Culturpflanzen* sind also nach Hlubek nicht im Stande, den durch das Thierreich entbundenen Kohlenstoff zu binden.

Ich kenne die Data nicht, welche in der Statik des Herrn Hlubek dieser Berechnung zu Grunde gelegt sind, aber ich hoffe, dafs die folgende Betrachtung genügen wird, um ihre Unrichtigkeit darzuthun. Auf 1600 Quadratklaftern Fläche stehen in der Stadt Giefsen, mit Hofraum, Nebengebäuden und Strafse 10 Häuser, in jedem Hause wohnen, Kinder und Erwachsene zusammengenommen, 10 Personen. Ein erwachsener Mensch athmet jeden Tag 28 Loth Kohlenstoff aus, sagen wir 30 Loth und nehmen wir für ein Kind ein halbes Pfund an, so ergiebt sich, dafs in einer Stadt auf 1600 Quadr. Klaftern durch den Athmungsprocefs jährlich 259 Ctr. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure in die Luft gelangen. Die Oberfläche der Gemarkung Giefsen soll sich nun zu der Oberfläche, worauf die Stadt steht, verhalten wie 20 : 1 (die Gemarkung ist weit gröfser); auf ein-

Digitized by Google

undzwanzigmal 1600 Quadratklafter kommen mithin in Summe 259 Ctr. Kohlenstoff, auf ein n. ö. Joch also $\frac{259}{21} = 12^1/_3$ Ctr. Kohlenstoff. Diefs ist, auch wenn wir diese Zahl verzehnfachen, ein grofser Unterschied mit 393,3 Ctr. Kohlenstoff, welche Herr Hlubek herausgerechnet hat.

Wo kommt nun der Kohlenstoff der Pflanzen her? fragt Herr Hlubek S. 37:

„Fragen wir nun unsern neuen Lehrer der Landwirthschaft: Woher nahmen die Pflanzen den Kohlenstoff, die schon existirten, bevor die Kohlensäure durch den Lebensprocefs der Thiere ausgeschieden werden konnte?“

„Der Herr Verfasser schweigt, denn wir finden in seiner neuen Lehre keine Antwort auf diese Frage.“

„Doch wir wollen ihm, so weit es in unsern Kräften liegt, aus der Verlegenheit helfen.“

„Gott schuf Himmel und Erde; Himmel und Erde sind in ihrer Erhaltung durch gegenseitige Attraction, und diese wieder durch die Massen und die gegenseitige Entfernung bedingt. Es kann also kein Stäubchen auf unsern Planeten verloren gehen, also kann die Masse weder vergrössert noch vermindert werden, Das Gegebene mufs erhalten werden, die Form mag sich ändern, wie sie will, denn durch diese Erhaltung ist die Erhaltung der Schöpfung bedingt.“

„Das Gegebene ist ein Complex von Kräften, d. i. von Dingen, die wir nicht kennen, und durch welche wir immer unsere Unwissenheit beurkunden, wenn wir sie nennen; und das Substrat dieser Kräfte nennt die Sprache „Materie und die Chemie Elemente,“ wenn sie die Mittel verlassen haben, dieses Substrat weiter zu scheiden oder trennen. Und ein solches Element ist der Kohlenstoff; also ist dieser Stoff ein durch die Schöpfung hervorgebrachtes, und weder durch eine Pflanze noch durch ein Thier erzeugtes Substrat, von welchem die Chemie und Geog-

Digitized by Google

nosie lehren, dafs es im Diamant, Graphit, Gewässern und vorzugsweise in der Kalkformation, mithin in einer Felsart, welche $^3/_4$ der festen Rinde unseres Planeten ausmacht, selbst dann angetroffen wird, wo keine Ueberreste eine vorweltliche Organisation beurkunden. Dieser dem Anorganismus angehörige Kohlenstoff ist es, dessen sich die Lebenskraft bemächtiget, und ihn mit anderen Elementen zu den mannigfaltigsten Gebilden verbunden hat."

„Das lehren die Lehrer der Landwirthschaft ihren Zuhörern, und das lehrt ein ruhige und folgerichtige Prüfung dem ausgezeichneten, deutschen Chemiker Herrn Doctor J. Liebig."

Der Kohlenstoff der Pflanzen kommt also nach Herrn Hlubek von dem Kohlenstoff des Erdkörpers her und diese Wahrheit lehrt die Landwirthschaft ihren künftigen Erweiterern!!

Was Herr Hlubek auf S. 39. bis 50. seines Buches sagt, ist nicht minder trostlos; man mufs fragen, ob es möglich ist, dafs mein Buch wirklich von dem Manne gelesen worden ist, der den Muth hat, sich auf eine so auffallende Weise an den Pranger zu stellen. Ich bedaure diesen Mann, der ähnlich einem Betrunkenen durch die Strafsen seiner Wissenschaft taumelt, welcher ohne die geringste Kenntnifs von Chemie über Fragen sich ausspricht, deren Sinn und Bedeutung ihm gänzlich verschlossen ist, welcher in seiner Leidenschaftlichkeit alles Gefühl für Wahrheit und Ehre bei Seite setzt, einem Rechenkünstler, dem die Fähigkeit völlig abgeht, zwischen zwei Zahlen, die richtige zu wählen.

S. 55. seiner Schrift berechnet Herr Hlubek den Stickstoffgehalt von 20,000 ℔ frischer Runkelrüben zu 286 ℔, er legt hierbei die Angabe von Boussingault zu Grunde, wonach 100 Th. *trockne* Rüben 1,43 Sickstoff enthalten (Ann. de chim. et de phys. LXVII. S. 418.); die frischen Rüben enthalten aber nach demselben Analytiker nur 0,0021 Stickstoff. 20000 ℔ Rü-

Digitized by Google

ben enthalten mithin 42 Pfunde Stickstoff und nicht 286 ℔. Ich will Mittel dieser Art um das Publikum zu täuschen, welche auf jeder Seite des Schriftchens vorkommen, nicht mit den ihnen zukommenden Namen belegen, allein es ist eine Schande.

Ich habe in meinem Buche die Wirkung des Gypses dem schwefelsauren Ammoniak zugeschrieben, was sich durch wechselseitige Zersetzung des Gypses mit kohlensaurem Ammoniak bilden mufs. Diese Wirkung mufs sich bei jeder Pflanzengattung zeigen; bei den Gramineen sowohl, wie bei den Leguminosen.

Der Zuwachs durch Gyps auf einem gedüngten Getreidefelde ist freilich nicht so in die Augen fallend, wie zwischen zwei mit Leguminosen bestellten Feldern, von denen das eine gegypst (gedüngt) wird, das andere nicht, allein seine Wirkung bleibt immer dieselbe. Das Getreide enthält in dem Samen die nämliche Menge von Stickstoff und Schwefel, wie die Erbsen, und wenn Ammoniak und Schwefelsäure zur Hervorbringung des Pflanzencaseins (Legumins) sich eignen, so können beide, für Erzeugung des Pflanzenfibrins (Kleber), was identisch in seiner Zusammensetzung mit Pflanzencasein ist, nicht ohne Wirkung seyn. Selbst nach Herrn Hlubek ist ja das Ammoniak jedenfalls wenigstens *eine* Quelle des Stickstoffs der Pflanzen und die Schwefelsäure liefert ihnen den Schwefel, warum soll nun schwefelsaures Ammoniak den Getreidepflanzen nicht ebenso nützlich seyn, wie den Leguminosen? Es ist ebenso nützlich, aber für die Sommerfrucht wird in den trocknen Sommermonaten nicht genug Ammoniak fixirt und es fehlt also für diese Pflanzen beim blofsen Gypsen an schwefelsaurem Ammoniak.

Um die Fixirung des kohlensauren Ammoniaks zu begreifen, was ihm S. 62. schwer fällt, begnüge ich mich Herrn Hlubek auf die Salmiakfabrik in Nufsdorf (bei Wien) aufmerksam zu machen; es ist diefs in Deutschland noch die einzige Fabrik, wo man, nicht gerade zur Ehre der Wiener Landwirthe, aus Urin Salmiak fabrizirt, anstatt ihn auf die Felder zu bringen. In die-

ser Anstalt wird der Urin destillirt, und das erhaltene kohlensaure Ammoniak mit Gyps (schwefelsaurem Kalk) in Berührung gelassen. Das Ammoniak wird dadurch zu schwefelsaurem Ammoniak, was man durch Kochsalz in Salmiak verwandelt. Ganz dieselbe Zersetzung erleidet nun der Gyps durch das im Regenwasser enthaltene kohlensaure Ammoniak.

Dafs Schwefelsäure genau wie Gyps wirken mufs, kann freilich Herr Hlubek nicht einsehen, die Stufe seiner chemischen Kenntnisse giebt sich durch die Frage 3. S. 62. zu erkennen, freilich nicht so scharf, wie durch die merkwürdigen 11 Fragen an die Chemiker, die er zu Ende seiner Beleuchtung aufstellt.

3) „Erlauben wir uns den neuen Lehrer der Landwirthschaft zu fragen: ob das Ammoniak eine gröfsere Verwandtschaft zum Gypse als zum Aetzkalk besitze, da nach unsern Erfahrungen der auf Klee ausgestreute Kalk wirkungslos bleibt, also nach Hrn. Liebigs Ansicht nicht fixirt wird."

Nach meiner Ansicht wird das Ammoniak in der That nicht von Kalk, sondern von der Schwefelsäure fixirt, und Ammoniak mufs wirklich zum Gyps eine gröfsere Verwandtschaft haben, da es zum Aetzkalk nicht die allergeringste besitzt und sonderbarer Weise noch obendrein von Kalk aus allen seinen Verbindungen ausgetrieben wird.

„Wir schlichte Landwirthe," sagt Herr Hlubek Seite 62., *„erklären die gröfsere Fruchtbarkeit der gegypsten Kleefelder „gegen die ungegypsten aus dem Grunde, weil Herr Professor „Körte in Möglin nachgewiesen hat, dafs sich die Rückstände des „gegypsten Klee's zu den des ungegypsten wie 98 : 72 verhalten, „d. h. bei dem gegypsten Felde sind die Wurzeln stärker und „mithin die Bereicherung an organischen Substanzen gröfser."*

Das Gypsen eines Kleefeldes erhöht seinen Ertrag an Blättern, Stengeln und Wurzeln. Auf was beruht nun die Wirkung des Gypses? Sie beruht nach Herrn Hlubek darauf, dafs die Wurzeln der Pflanzen auf dem gegypsten Felde gröfser sind

Digitized by Google

und dafs der Boden an organischen Substanzen (durch das Gypsen?) reicher wird, dafs mit einem Worte der Ertrag gröfser ist*)!!

S. 65 hat Herr Hlubek bei der Berechnung des Stickstoffs im lufttrocknen Kleeheu die Angabe von Boussingault für das bei 100° getrocknete zu Grunde gelegt.

In meinem Buche habe ich den Aschengehalt der Waizen*stengel* mit dem der Gersten- und Haferstengel verglichen, weil die gewöhnlichen Angaben sich auf den ganzen Halm mit Blättern und Aehren, oder auf Blätter, Halm, Aehre und Wurzel beziehen, also nicht vergleichbar sind. Damit diese Angabe den Lehrern der Landwirthschaft keine Scrupel mehr macht, soll sie in der nächsten Ausgabe hinweggelassen werden, da der Zweck, zu welchem sie gedient hat, in keiner Weise damit gefährdet erscheint.

Was den letzten Vorwurf S. 70 des Herrn Hlubek betrifft, so will ich ihn durch eine Anekdote beseitigen. Herr Dr. Gruber in Wien, Vorgänger des Herrn Hlubek in seinem Angriff auf die in meinem Buche enthaltenen Lehren, schrieb mir, nachdem er meine Abfertigung in diesen Annalen gelesen, einen Brief, worin er mir mit dürren Worten folgende Erklärung giebt:

Er (Dr. Gruber) sey weder Landwirth noch Chemiker (verstehe also nichts von Chemie und Nichts von Landwirthschaft), sondern Arzt, und habe seine Schrift im Auftrag mehrerer meiner Verehrer in Wien geschrieben, um mich von der Krankheit der Schmähsucht zu heilen, er habe darauf einen heroischen Kurplan entworfen und mich die trübe und bittere Arznei verschlucken lassen, was denn auch, wie er gesehen, unter

---

*) Frage: Was ist ein Matschacker? Antwort: Wie, Sie wissen nicht, was ein Matschacker ist? Antwort: Nein. Ein Matschakker!!? Ein Matschacker ist ein Matschacker! — So, nun verstehe ich.

Digitized by

Schelten und Fluchen geschehen sey. Er (Gruber) giebt mir den Rath, mich vor ihm zu hüten, *da er so viel Mutterwitz besitze, um, wenn es Noth thue, ein Teufel zu seyn.*

Ich bemerke ausdrücklich, dafs die unterstrichenen Stellen, (es sind noch andere darin) buchstäblich aus dem Briefe genommen sind.

Herr Hlubek wird daraus die Ueberzeugung entnehmen, dafs dem Angriff des Herrn Dr. Gruber in der That unwürdige Motive unterlagen und dafs mein Vorwurf wohlbegründet war. Die Freunde des Herrn Dr. Gruber, welche ihn dahin brachten, die Kastanien aus dem Feuer zu holen, spielen in dieser Intrigue eine weit unwürdigere Rolle, wie er selbst.

Das Schmerzlichste bei diesen Widerwärtigkeiten war mir, dafs diese Angriffe von Wien und von Oestreich ausgingen, zu einer Zeit, wo die Regierung zu einem Versuch durch einen Mann, der als Gelehrter eine Zierde seines Vaterlandes ist, einem wahren Patrioten, der den Vortheil seines Vaterlandes weit über seinen eignen zu setzen die Resignation besafs, veranlafst wurde, um in die dortigen Zustände der Naturwissenschaft ein neues Element zu bringen.

Es ist leider bei dieser Gelegenheit von den Lehrern der Wissenschaft in Oestreich alles geschehen, um jeden Zweifel über die Ursache des Zustandes der Chemie in diesem Lande, so wie ich ihn diese Annalen Bd. XXV. S. 339. geschildert habe, zu bestätigen.

Den Lehrern der Landwirthschaft geht es wie vielen Aerzten, welche jedem Andern, der nicht wie sie, in den geeigneten Fällen, Purganzen oder Brechmittel zu verschreiben weifs, alle Einsicht in das Gebiet ihrer Wissenschaft völlig absprechen; so verhält es sich denn bei vielen Landwirthen in Beziehung auf Personen, welche nicht das Geringste von dem Kartoffelbau verstehen; sie setzen voraus, man müfste ihn gelernt haben, um Aufschlufs über den Ursprung der Elemente der Kartoffelpflanzen

Digitized by Google

zu erhalten. Es kann aber keinen gröfsern Irrthum geben, denn die Erfahrung von Jahrtausenden liegt vor, während denen man Pflanzen cultivirt hat, ohne nur die entferntesten Vorstellungen zu haben über die Quelle, woraus ihre Elemente entspringen.

Diese Leute erwägen nicht, dafs man den Geist und die Gesetze einer fremden Sprache, dafs man eine fremde Litteratur auf das Genauste kennen kann, dafs man über ihre Schönheiten, den Styl, die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Sprachformen ein ganz entscheidendes Urtheil besitzen kann, ohne diese Sprache zu sprechen, dafs das blofse Sprechen kein Urtheil begründet, keinen Aufschlufs giebt über den Geist und die Gesetze der Sprache.

Wenn nun ein Anderer, der durch eine nicht kleine Reihe der umfassendsten und mühevollsten Experimentaluntersuchungen in seiner eignen Wissenschaft bethätigt hat, dafs ihm die Arbeit keine Last, dafs ihm die Kunst der Beobachtung nicht fremd, dafs sie seine tägliche Beschäftigung ist; wenn vorliegt, dafs seit zwanzig Jahren bei diesem Manne die ausgezeichnetsten Talente aus allen Ländern sich in dieser Kunst zu unterrichten suchen, und diese neue Generation durch die wichtigsten und gründlichsten Untersuchungen den Beweis geführt hat, dafs ihre Absicht mit Erfolg gekrönt war; wenn nun dieser Mann die unzähligen practischen Resultate aus einer so grofsen Anzahl von Beobachtungen, wie sie sich vielleicht nie in einem Individuum wieder vereinigen dürften, wenn er seine Erfahrung in ein ihm fremdes Gebiet, zum Nutzen dieses Gebietes, zu verpflanzen sucht, darf ihm, der mit dem besten Willen den rechten Weg zu finden strebt, nur mit einem Schatten von Gerechtigkeit ein Vorwurf gemacht werden, wenn ihm ein Wegweiser in diesem fremden Gebiete einen falschen zeigt, wenn sein Fufs einen anscheinend festen Boden unterhöhlt findet!? Es ist nicht denkbar, dafs ihm, in seiner menschlichen Schwäche der Irrthum fremd sey. Aber bis jetzt ist ihm in seinen Schlüssen kein wesentlicher

Digitized by Google

Irrthum nachgewiesen worden. Alle haben ein Recht, ihn, wenn er irrt, auf den rechten Weg zurückzuführen, nur die nicht, die in der Wissenschaft sich selbst im Auge haben, welche die Wahrheit nie erkennen, weil sie ihre Schönheit nicht begreifen.

J. L.

Zusammensetzung des Calmusöls.

Das flüchtige Oel aus der Wurzel von Acorus Calamus besteht, nach einigen Versuchen von Hrn. Schnedermann, aus zweierlei Oelen, die jedoch nicht scharf zu trennen waren. Bei wiederholten fractionirten Destillationen mit Wasser ging zuerst ein farbloses Oel über, welches nur 1½ pCt. Sauerstoff enthielt und ohne Zweifel in reinem Zustande ein sauerstofffreies Oel von der Zusammensetzung C_5 H_8 ist. Die ganz zuletzt übergegangene Portion des Calmusöls roch noch wie das rohe Oel und hatte 195° Siedepunkt. In dem Destillirgefäfs blieb ein grofser Theil des Oels zurück, der so wenig flüchtig war, dafs er sich nicht weiter mit dem Wasser verflüchtigen liefs. Er war hellbraun, roch noch wie Calmusöl, hatte 0,979 spec. Gewicht und 260° Siedepunkt. Er war offenbar ein Gemenge von Oel mit einem aus demselben entstandenen Harz. Bei der Destillation für sich ging das Oel, jedoch durch die hohe Temperatur bedeutend verändert, über und das Harz blieb als eine weiche zähe Masse zurück. Diese beiden Oele hatten folgende Zusammensetzung:

	Oel von 195° Siedep.		Oel von 260° Siedep.
Kohlenstoff	80,82	—	79,53
Wasserstoff	10,89	—	10,28
Sauerstoff	8,29	—	10,19
	100,00	—	100,00.

W.

Ueber die Darstellung der chemisch reinen Salzsäure;

von *William Gregory*,
Professor der Chemie zu Aberdeen.

Diese für die Chemiker ganz unentbehrliche Säure wird meistens so dargestellt, dafs man die rohe käufliche Salzsäure destillirt. Nach diesem Verfahren aber erhält man nie concentrirte Säure, weil ein Theil des Gases beim Erhitzen fortgeht, bis die Säure endlich so schwach wird, dafs sie ohne weiteren Verlust überdestillirt. Da auch die rohe Säure schweflige Säure enthält, so kann diese durch Destillation nicht davon getrennt werden; und wird die schweflige Säure vor der Destillation mit Mangan- oder Bleihyperoxyd in Schwefelsäure verwandelt, so enthält die destillirte Säure freies Chlor. Sie kann auch Chloreisen enthalten, wenn solches dabei ist, weil Chloreisen mit den Dämpfen übergehen kann.

Wenn man die Salzsäure aus Chlornatrium und Vitriolöl darstellt, so hat man einen Woulf'schen Apparat und Sicherheitsröhre nöthig. Es kommt nämlich Schwefelsäure in die Vorlegeflasche über, und nur in der zweiten Flasche ist die Salzsäure rein.

Bei Anwendung aber von einer Schwefelsäure von 1,6 bis 1,65 spec. Gew. geht die Darstellung von reiner Salzsäure so leicht vor sich, dafs es kaum leichter ist, sich die unreinste Säure zu verschaffen.

Der Apparat besteht aus einem Kolben mit einem zweimal gebogenen Rohre verbunden, ohne Sicherheitsrohr, und aus einer Flasche zur Verdichtung des Gases.

Man nimmt auf 1 Atom Chlornatrium 2 Atom Schwefelsäure, letztere bis auf 1,6 verdünnt. Sie werden in dem Kolben gemengt, und gelinde erwärmt. Das Rohr mufs nur $\frac{1}{8}$ Zoll in

Digitized by Google

das Wasser tauchen, und die Flasche, worin sich das Wasser befindet, steht im Schnee oder in eiskaltem Wasser. Bei sehr gelinder Hitze geht der gröfste Theil der Salzsäure ganz trocken fort, so dafs sich das Leitungsrohr nicht eher erwärmt, bis $^2/_3$ der Säure übergegangen sind. Wird in der Flasche eine angemessene Menge Wasser vorgelegt, so bekömmt man leicht aus diesen ersten $^2/_3$ eine rauchende Säure von 1,21 spec. Gew. Was später kommt, d. h. das letzte Dritttheil, ist von der Stärke der destillirten Säure; ohngefähr von 1,12 spec. Gew.

Von Anfang bis Ende der Operation kommt keine Spur Schwefelsäure weder in die Flasche, noch auch in das Rohr, und wenn man reine Materialien anwendet, so ist die ganze Menge der erhaltenen Säure farblos und chemisch rein.

Bei gut geleitetem Feuer hat man weder ein Zurücksteigen des Wassers, noch ein Uebersteigen der Masse in dem Kolben zu fürchten. Das Salz was zuletzt in dem Kolben bleibt, nachdem alle Salzsäure ausgetrieben worden ist, was keine starke Hitze fordert, ist, selbst nach dem Erkalten, halbflüssig und ganz leicht aus dem Kolben zu schaffen.

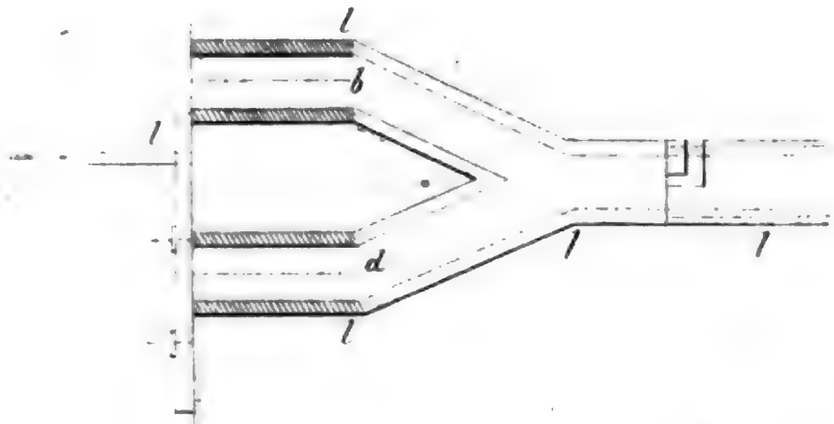
In Aberdeen kann man sich eine solche reine Salzsäure von 1,2 spec. Gew., nach obigem Verfahren für 8 bis 10 kr. das Pfund darstellen; selbst wenn man das reinste und theuerste Kochsalz anwendet; während in London eine angeblich reine Salzsäure, die aber nicht ganz rein ist, und 1,15 bis 1,18 spec. Gew. besitzt, für 1 fl. 20 kr. das Pfund verkauft wird.

Ich zweifle nicht, dafs die beschriebene Bereitungsart in den chemischen Fabriken eingeführt werden wird, so dafs sich die arbeitenden Chemiker dieses so wichtige Reagens von jeder beliebigen Stärke, in jeder Menge und zu einem sehr billigen Preise werden verschaffen können.

Ausgegeben am 31ten März 1842.

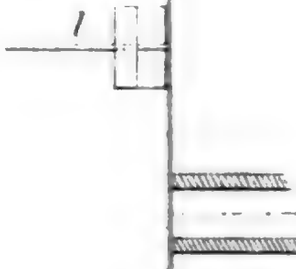
Digitized by Google

Fig. 3



4.

5.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.*
Band LIX.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LXXVII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und ***Justus Liebig.***

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band XLII.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Digitized by Google

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XLII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die an den Berührungspunkten zweier Körper verdichtete Electricität. Von H. Buff. 1

Ueber die electrische Aktion zwischen Metallen und Flüssigkeiten. Von Demselben. 5

Untersuchungen über die Kakodylreihe. Von R. Bunsen. (Forts.) 14

Ueber die in der Butter enthaltenen Fette und fetten Säuren. Von C. Bromeis. 46

Vorläufige Notiz über das Verhalten der fetten Säuren beim Zusammenschmelzen mit braunem Bleisuperoxyd. Von Demselben. 70

Topographische Notizen zur Beschreibung des Geilnauer Mineralbrunnens. Von E. Raht in Holzappel. 76

Geognostische Skizze der Umgebung des Geilnauer Mineralbrunnens. Von Demselben. 77

Analyse des Mineralwassers zu Geilnau. Von Justus Liebig. . 88

Notiz über einige chromsaure Salze. Von Hermann Kopp. . . 97

Vorschläge zur baldigen Abhülfe des Blutegelmangels. Von Dr. Wagner. 103

Seite

Neues Platinsalz. 110

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin. 111

Regeneration von Essigsäure aus der Chloressigsäure. Von Melsens. 111

Zweites Heft.

Die Schnellessigfabrikation, in Bezug auf den dabei sich ergebenden Verlust und dessen Quellen. Beurtheilt von Dr. Fr. Knapp, ausserord. Professor der Technologie in Giefsen. 113

Beitrag zur Kenntnifs des Ceriums. Von A. Beringer. . . . 134

Chemische Untersuchung des Neubrunnen's zu Homburg v. d. H. Von Justus Liebig. 145

Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes. Von C. Himly in Göttingen. 157

Ueber Darstellung und Zusammensetzung einiger Ferrocyanverbindungen. Von Dr. L. Posselt. 163

Beiträge zur pathologischen Chemie. Von Dr. med. J. Scherer in Würzburg. 171

Ueber die Zersetzung des sauren oxalsauren Ammoniaks in höherer Temperatur und die dabei entstehenden Producte. Von Balard. 196

Zur Geschichte der Bleiverbindungen. Von J. Pelouze. . . . 205

Ueber die Naphtalinsäure. Von Ch. Marignac. 215

Ueber eine eigenthümliche flüchtige Säure aus der Angelicawurzel. Eine briefliche Mittheilung von Dr. Buchner jun. in München. 226

Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. Von J. R. Mayer. 233

Drittes Heft.

Seite

Ueber die Zusammensetzung und Destillation des Wallraths, nebst einigen Bemerkungen über seine Oxydation durch Salpetersäure. Von Dr. Laurence Smith. 241

Chemische Untersuchung der Kokkelskörner (semina Cocculi ind.). Von William Francis. 254

Untersuchungen über den Harn. Von Dr. Scharling in Kopenhagen. (Aus einem Briefe an W.) 265

Verdünnte Salzsäure als Mittel zur Untersuchung, ob Reismehl oder westindischer Salep mit Kartoffelstärke gemischt sind. Von Demselben. 272

Ueber die Ernährung der Pflanzen. Von Th. de Saussure. . . 275

Bemerkungen zu vorstehenden Versuchen de Saussure's. Von Justus Liebig. 291

Einige Bemerkungen über den vegetabilischen Faserstoff und sein Verhältnifs zum Stärkemehl. Von Dr. M. J. Schleiden. . . 298

Ueber Schleiden's vermeintliche Verwandlung der Holzfaser in Amylon. Von J. Liebig. 306

Untersuchungen über die organischen Basen. Von Ch. Gerhardt. 310

Zusammensetzung des Coniins. Von V. Ortigosa. 313

Ueber ein neues Platinoxydul-Doppelsalz. Von A. Litton und G. Schnedermann. 316

Mittheilungen über einige Arzneiwaaren des Russischen Handels. Von Professor Fr. Göbel. 320

Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes. Von C. Himly in Göttingen. (Forts. von S. 157. d. Bds.) . 337

Vermischte Notizen. Von Prof. Otto.

1. Neues Vorkommen des Selens. 345

Digitized by Google

Seite

2. Unterscheidung des Zinks vom Mangan in Auflösungen, welche Ammoniaksalze enthalten. 347
3. Bemerkung zur Auffindung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen. 349

Ueber die Bildung von Schwefelsäure bei der Bereitung von Schwefelmilch. Von E. Soubeiran. 350

Bemerkungen zu einem Briefe des Herrn Laurent an die Redaktion des Journal de pharmacie. Von J. L. 351

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLII. Bandes erstes Heft.

Ueber die an den Berührungspuncten zweier Körper verdichtete Electricität;

von *H. Buff.*

Die Electricität, welche auf zweien in Berührung stehenden Körpern als freie Electricität zum Vorschein kommt, ist, wenn diese Körper nicht einen, verhältnifsmäfsig zu der Gröfse der Berührungsfläche, sehr grofsen Umfang besitzen, nur ein äufserst kleiner Antheil der ganzen in Folge des Contakts wirklich ausgeschiedenen Electricitätsmenge.

Fechner hat zuerst auf dieses Verhalten die Aufmerksamkeit gelenkt und hat als Beweise dafür in verschiedenen Schriften, namentlich auch im dritten Bande seiner Bearbeitung von Biot's Lehrbuch sehr überzeugende Versuche beschrieben. Der folgende von ihm mitgetheilte Versuch allein, genügt übrigens, die Sache über jeden Zweifel zu stellen.

Am obern Ende eines empfindlichen Säulenelectroscops werde eine eben abgeschliffene Zinkplatte befestigt, und darauf eine Kupferplatte von gleicher Gröfse und Politur gelegt. Die positive Electricität, welche hierdurch das Zink empfängt, ist von so geringer Intensität, dafs sie, selbst wenn das Kupfer mit der Erde in leitender Verbindung steht, unbemerkbar bleibt, oder doch nur durch eine kaum bemerkbare Bewegung des

Digitized by Google

Goldblättchens angezeigt wird. Hebt man aber die Kupferscheibe ab, so entsteht ein ziemlich beträchtlicher Ausschlag, der, wenn die Scheibe isolirt abgehoben worden war, beim Wiederauflegen derselben sogleich wieder verschwindet. Der Einflufs einer wechselseitigen Condensation ist also augenscheinlich.

Dieser wichtige Versuch, der mit Hülfe eines empfindlichen Electroscops so leicht zu wiederholen ist, scheint gleichwohl die Aufmerksamkeit selbst derjenigen Physiker, welche die Electricitätserregung durch Contact als die einzige Triebfeder der galvanisch-electrischen Erscheinungen betrachten, nur wenig gefesselt zu haben. Ja selbst Pfaff, einer der ältesten und eifrigsten Anhänger der Contacttheorie hat in seiner „Revision des Galvano-Voltaismus" (S. 33) die betreffenden Beobachtungen Fechner's nur in der Absicht angeführt, um die daraus gezogenen Folgerungen zu widerlegen.

Fechner ist nämlich der Meinung, dafs die an der Berührungsfläche zweier gegebenen ungleichartigen Stoffe verdichtete Electricität mit dem frei gewordenen Antheile in einem wesentlichen Zusammenhange stehe, in der Art, dafs das Verhältnifs der electrischen Verdichtung zu der sogenannten electrischen Differenz beider Körper fest und unveränderlich sey. Pfaff dagegen, ohne die aus Fechner's Beobachtungen hervorgegangenen Thatsachen abzuleugnen, bestrebt sich zu zeigen, dafs jener Zusammenhang keineswegs unbedingt, sondern nur zufällig sey.

Pfaff sagt: wenn die ausgeschiedenen Electricitäten an den Berührungsstellen selbst bindend auf einander wirken könnten, so wäre nicht einzusehen, wodurch sie überhaupt an diesen Stellen hätten getrennt werden sollen; vielmehr bestehe das Wesen der Trennung gerade darin, dafs die beiden Electricitäten von der Berührungsstelle fortgetrieben würden. Nach seinem Dafürhalten sey die Ursache einer etwa eintretenden Verdichtung nur darin zu suchen, dafs die beiden aufeinander lie-

Digitized by Google

genden Flächen einander nicht an allen Punkten berühren, und dafs nun gerade an diesen Stellen in Folge des nicht leitenden Zwischenraumes eine wechselseitige Bindung vor sich gehe, während dieselbe an den wirklichen Berührungspunkten auf keine Weise möglich sey.

Aus dieser Erklärung würde eine Abnahme der electrischen Verdichtung an den Berührungsflächen bei zunehmender Abglättung derselben folgen müssen. Fechner erwähnt aber ausdrücklich, dafs er das Gegentheil beobachtet habe, und ich meinerseits habe diese Beobachtung bestätigt gefunden. Diese Erfahrung jedoch, da sie der Natur der Sache nach, durch Mafsangaben nicht bekräftigt werden kann, möchte für sich nicht hinreichend seyn, die erhobenen Einwürfe zu widerlegen.

Vielleicht liefse sich aber geltend machen, dafs das *Nicht-Einsehen* eines aus directen Beobachtungen streng gefolgerten physikalischen Verhaltens, kein ganz gültiger Einwurf ist gegen die Richtigkeit dieses Verhaltens. Wir wissen z. B., dafs eine Kupferscheibe und eine Harzscheibe, beide von gleicher Gröfse, gut abgeglättet und so übereinander gerieben, dafs die Mittelpunkte unverrückt übereinander bleiben, sehr reichlich Electricität ausscheiden, die gleichwohl vor der Trennung beider Scheiben nicht zum Vorschein kommt. In diesem Falle nun wissen wir mit Sicherheit, dafs der Effect mit der Anzahl der Berührungspunkte zunimmt, und Niemand würde auch nur einen Augenblick sich der Vorstellung hingeben können, dafs sich die Electricitäten nur an den Stellen verdichteten, wo Reibung nicht stattfindet, denn diefs hiefse ja, dem Harze eine bessere Leitfähigkeit zuschreiben wollen, als der Luft. In diesem Falle können wir also nicht bezweiflen, dafs die Electricität auch an den Berührungspunkten verdichtet wird, und wir sehen daraus, dafs die Trennung der Electricitäten mit der Fortdauer ihrer wechselseitigen Anziehung recht gut bestehen könne, wenn schon

wir noch keine bestimmte Vorstellung haben, auf welche Weise dieſs zugeht.

In der Vorstellung eines ähnlichen Verhaltens zweier sich berührenden Metallplatten liegt also jedenfalls nichts Widersinniges.

Bleibt zu untersuchen, ob nicht dessenungeachtet, die an den Berührungspunkten der beiden Körper verdichtete Electricität, einer condensatorischen Wirkung, ausschliefslich an denjenigen Punkten, die in keiner wirklichen Berührung stehen, zugeschrieben werden könnte.

Man weifs, dafs die electrische Differenz zweier in Berührung befindlicher Metalle unveränderlich ist. Gesetzt die eine Platte stehe in ableitender Verbindung mit der Erde, so wird jede Electricitätsmenge, die man der andern entzieht, sogleich wieder ersetzt, die geringste Menge dagegen, die man zuführt, sogleich über die Berührungspuncte hinweg abgeleitet werden, d. h. die electrische Dichtigkeit der isolirten Platte kann an keiner Stelle diejenige an den Berührungspunkten selbst, übertreffen. Das Streben zur wechselseitigen Bindung und Verdichtung an solchen Stellen, an welchen keine Berührung statt findet, kann folglich die Dichtigkeit der Electricität an denjenigen Stellen, an welchen die electromotorische Thätigkeit vor sich geht, nicht übertreffen, indem ja das geringste Uebersteigen dieser Gränze ein sofortiges Abfliefsen der einander bindenden und anziehenden Electricitäten, durch die Berührungspunkte selbst zur Folge haben müfste.

Beobachtet man nun gleichwohl an den einander zugekehrten Flächen beider Metalle eine gröfsere electrische Anhäufung, so kann der Grund kein anderer seyn, als weil eben diejenigen Puncte, an welchen die Electricitäten ausgeschieden werden, zugleich dieselben sind, an welchen sie einander zunächst gegenüberstehen, und wo sie sich folglich stärker anziehen und verdichten müssen, als an jeder andern Stelle.

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich nun allerdings, dafs die electromotorische Thätigkeit ihrem eigentlichen Wesen nach, eine forttreibende Kraft, in dem Sinne, wie es die ursprüngliche Volta'sche Theorie verlangt, nicht seyn kann; es wird vielmehr wahrscheinlich, dafs dieselbe nichts anderes ist, als der Ausdruck einer chemischen Verschiedenheit und somit auch einer chemischen Anziehung, welche sich, wir wissen nicht warum, im Augenblicke des Contakts heterogener Atome als eine electrische Verschiedenheit und electrische Anziehung ausprägt.

Ueber die electrische Aktion zwischen Metallen und Flüssigkeiten;

von *Demselben.*

Obschon das Stattfinden einer electrischen Erregung beim Contakte eines Metalls mit einer Flüssigkeit, gegenwärtig wohl von Niemand mehr bezweifelt wird, so bleibt man doch meistens hinsichtlich der Beschaffenheit dieser Wirkung in einiger Ungewifsheit; weil das unmittelbare Resultat derselben durch gleichzeitige andere electrische Erregungen gewöhnlich verstärkt, oder geschwächt oder auch ganz verdeckt wird. Einflüsse dieser Art müssen immer eintreten, wenn zwei Metalle mit einer Flüssigkeit, oder ein Metall mit zwei Flüssigkeiten in Berührung gesetzt wird.

Um den Effect des Contaktes einer Flüssigkeit mit einem Metalle, ungetrübt von dergleichen fremdartigen Einflüssen zu erhalten, habe ich folgendes Verfahren angewendet:

Auf einem sehr empfindlichen Säulen-Electroscop wurde eine Scheibe von dem zu prüfenden Metalle, als untere Condensatorplatte befestigt. Auf die gefirnifste Oberfläche derselben wurde dann eine möglichst dünne, geschliffene Spiegelglas-Platte gelegt, deren aufliegende (untere) Fläche ebenfalls gefirnifst war.

Auf der Oberfläche des Glases endlich wurde die zu prüfende Flüssigkeit ausgebreitet; gewöhnlich, und zwar ganz unbeschadet der Wirkung, dadurch, dafs man ein mit der Flüssigkeit getränktes Löschpapier oben auflegte. — Die feuchte Schicht auf der Glasscheibe bildete auf diese Weise die obere Condensatorplatte. Man verband nun Metall und Flüssigkeit durch einen geeigneten Metallstreifen und entfernte dann die Glasscheibe.

Die auf dem beschriebenen Wege gewonnenen electrischen Ladungen sind zwar in der Regel schwach, weil selbst die dünnsten Glasscheiben immer eine verhältnifsmäfsig beträchtliche Dicke der isolirenden Schicht zwischen beiden Condensatorplatten bewirken. Da jedoch das von mir gebrauchte, nach Fechner's Vorschrift verfertigte Electroscop einen hohen Grad von Empfindlichkeit besitzt, so war ich meistens im Stande, in qualitativer Hinsicht ganz entscheidende Resultate zu erhalten.

Als untere Condensatorplatte wurden abwechselnd angewendet: eben abgeschliffne Scheiben von Platin, von übergoldetem Messing, von Kupfer, Eisen und Zink, sämmtlich 3 Zoll im Durchmesser haltend. Die Glasscheibe hatte etwas gröfseren Durchmesser, um sie bequem abheben zu können und eine Dicke von $^1/_4$ Linie.

Versuche mit diesem Apparate angestellt, zeigten, dafs reines Wasser beim Contakte mit den genannten Metallen positiv electrisch wird, während die Metalle selbst eine negative Ladung annehmen. Am stärksten wurde das Zink, am wenigsten auffallend das Platin erregt.

Wenn man die Glasscheibe statt mit Wasser, mit einer Zinkplatte bedeckte und diese mit der unteren Condensatorplatte in Verbindung setzte, so erhielt das Platin eine negative Ladung, die stärker war als die dem Platin durch Wasser ertheilte, dagegen sehr bemerkbar geringer, als die dem Zink durch Wasser ertheilte. Hieraus folgt, dafs die absolute Gröfse der negativen

Digitized by Google

Erregung des Zinks durch Wasser bedeutender ist, als die Gröfse seiner positiven Erregung durch Platin.

Das Zink mit dem remen Wasser durch einen Platin- oder Kupferdraht in leitende Verbindung gesetzt, wurde positiv electrisch geladen; woraus man sieht, dafs die positive Erregung des Zinks durch das eine oder andere dieser Metalle, die negative Erregung der letzteren durch das Wasser übertrifft.

Aufgelöstes Aetzkali wird von den Metallen ebenfalls positiv electrisch erregt. Die hierdurch bewirkten Ladungen zeigten jedoch keine hinlänglich grofse Verschiedenheiten, um dieselben mittelst des von mir angewendeten Apparates deutlich zu erkennen.

Verdünnte Schwefelsäure erregt Zink, Eisen, Kupfer in abnehmenden Graden negativ electrisch; Gold und Platin aber bemerkbar positiv electrisch.

Die Wirkung zwischen Zink und verdünnter Schwefelsäure scheint nicht beträchtlicher zu seyn als die zwischen Zink und Wasser. Das Kupfer wird durch die verdünnte Schwefelsäure augenscheinlich weniger stark, als durch das reine Wasser negativ electrisch erregt.

Diese verschiedenen Thatsachen bestätigen, dafs in der offnen hydroelectrischen Kette, die electrische Erregung zwischen Flüssigkeit (Wasser oder Schwefelsäure) und Zink zu der Gesammtsumme der Ladung an den Polen wesentlich beiträgt.

Durch verdünnte Salpetersäure wird Platin und Gold ebenfalls positiv erregt, aber bemerkbar stärker als durch verdünnte Schwefelsäure. Kupfer bleibt der verdünnten Salpetersäure gegenüber ganz oder fast ganz indifferent. Eisen und Zink wurden negativ electrisch geladen.

Bei der Berührung mit gewöhnlicher Salpetersäure des Handels werden Platin, Gold und Kupfer positiv electrisch. Eisen und Zink erhalten, wie beim Contakt mit der verdünnten Säure, negativ electrische Ladung, deren Stärke jedoch geringer ist.

Digitized by Google

Von ganz concentrirter Salpetersäure wurden Platin, Gold, Kupfer, Eisen positiv electrisch erregt, nur das Zink, wenn schon es heftig angegriffen wurde, erhielt eine kaum bemerkbare Spur von negativ electrischer Ladung.

Dieses eigenthümliche Verhalten des Wassers, der Säuren und insbesondere der Salpetersäure gegen Metalle steht mit den bekannten Gesetzen der electrischen Spannungsreihe ganz und gar im Widerspruche.

Nun weifs man längst, dafs viele zusammengesetzte, insbesondere flüssige Körper in der Spannungsreihe der einfachen Stoffe sich nicht einreihen lassen. In der That beruht nur hierauf die Möglichkeit, eine zusammengesetzte electrische Kette zu bilden. Man wurde hierdurch zu dem Schlusse veranlafst, dafs die verschiedenen Klassen zusammengesetzter Körper, besondere Spannungsreihen bildeten. Allein diese Ansicht ist durch die Erfahrung nicht gerechtfertigt worden. Ueberdiefs kennt man jetzt verschiedene Verbindungen, die in der Spannungsreihe der einfachen Stoffe eine ziemlich bestimmte Stellung einnehmen. Dahin gehören: Braunstein, Eisenoxyd, Magneteisenstein, Schwefeleisen, Schwefelblei, Zinnoxyd (Zinnstein). Es ist bemerkenswerth, dafs die metallischen Grundlagen dieser verschiedenen Verbindungen durch die Aufnahme von Sauerstoff oder Schwefel in der Reihe herabgedrückt, oder dem Sauerstoffende genähert worden sind; d. h. diese Verbindungen besitzen in höherem Grade als ihre metallischen Grundlagen das Vermögen, andere Körper, womit sie in Berührung kommen, positiv electrisch zu machen. Um so mehr sollte man also erwarten, dafs Schwefelsäure und Salpetersäure den Metallen, womit man sie in Berührung setzt, positive Electricität ertheilen müfsten. Dafs es nicht der Fall ist, oder doch wenigstens nicht in einer den Gesetzen der Spannungsreihe entsprechenden Weise geschieht, glaube ich daraus erklären zu können, dafs die Metalle bei der Berührung mit zusammengesetzten Körpern, nicht blos auf diese

als Individuen, sondern dafs sie auf gewisse Bestandtheile derselben vorzugswoise einwirken.

Da Metalle sich mit Säuren oder Salzlösungen niemals geradezu, sondern immer nur mit einem Bestandtheile derselben verbinden, so ist es wohl nicht zu bezweiflen, dafs auch die der Verbindung vorausgehende Anziehung gegen diesen Bestandtheil vorzugsweise gerichtet ist. Dafs aber ein analoges Verhalten selbst bei der Berührung eines Metalles mit einem zusammengesetzten festen Körper möglich ist, ergiebt sich auf's deutlichste aus dem folgenden Beispiele.

Chlorblei gehört zu den Körpern, deren electrisches Verhalten bei der Berührung mit Metallen, dem der Salzauflösungen ähnlich ist. Diese Verbindung erhält sich an der Luft ganz unverändert. Aber selbst, wenn sie durch Schmelzen von allem zufällig anhängenden Wasser vollständig befreit worden war, zerfliefst sie, auf eine blanke Zinkfläche gelegt, sehr bald. Dabei wird das Chlorblei reducirt und es bildet sich Chlorzink, welches die Luftfeuchtigkeit stark anzieht. Wenn nun auch nicht bezweifelt werden kann, dafs die vollständige Zersetzung von dem Zutritte der Luftfeuchtigkeit wesentlich abhängt, denn in ganz trockner Luft geht sie nicht vor sich; so mufs doch dieselbe jedenfalls durch eine andere Ursache eingeleitet worden seyn, indem das zu einer beginnenden Auflösung nöthige Wasser weder vom Chlorblei noch vom Zink für sich angezogen werden konnte. Die Bildung einer, wenn auch noch so kleinen Menge von Chlorzink an der Berührungsstelle, mufste also vorausgegangen seyn.

Ich glaube mich hiernach zu der Annahme berechtigt, dafs Metalle und überhaupt einfache Stoffe, bei der Berührung mit zusammengesetzten Körpern, auf deren einzelne Bestandtheile, in gewissen Fällen eine ungleiche Anziehung ausüben können, ohne dafs dieselbe von einer sichtbaren Zersetzung begleitet zu seyn braucht.

Mit dieser Vorstellung verbinde ich diejenige eines ungleichen electrischen Zustandes der ungleichartigen Atome eines zusammengesetzten Körpers.

Man weifs, dafs je zwei verschiedenartige einfache Stoffe bei der Berührung einen entgegengesetzt electrischen Zustand annehmen; bei weitem der gröfste Theil der hierbei ausgeschiedenen Electricitäten bindet sich zwar wechselseitig, und kann daher nur nach erfolgter Trennung der Berührungsflächen nachgewiesen werden. Ein kleiner zu der ganzen ausgeschiedenen Electricitätsmenge in bestimmtem Verhältnifse stehender Antheil gelangt jedoch sogleich in den Zustand der Freiheit, in der Art, dafs die electrische Differenz beider Stoffe, so lange ihre Berührung währt, eine constante Gröfse bleibt. — Die Stärke dieser wechselseitigen Erregung an den Berührungspuncten, bleibt sich, wie die Erfahrung lehrt, ganz gleich, ob nun beide Metallflächen aufeinander liegen, oder in den Zustand innigerer Berührung eingetreten sind, den man durch Zusammenlöthen erhält.

Die Juxtaposition der Atome zweier Metalle an der Löthstelle hat aber mit der Nebeneinanderlagerung der Atome einer wirklichen chemischen Verbindung so viel Analogie, dafs man genügenden Grund hat aus dem electrischen Verhalten im ersteren Falle, das sich unmittelbar beobachten läfst, auf dasjenige im letzteren Falle einen Schlufs zu ziehen. D. h. man wird zu der Annahme berechtigt: dafs der entgegengesetzte electrische Zustand der Körperatome, welcher im Augenblicke ihrer wechselseitigen Berührung entsteht, auch während ihrer Verbindung fortdauert; dafs z. B. die Sauerstoffpartikeln des Wassers bleibend negativ electrisch, die Wasserstoffpartikeln bleibend positiv electrisch sind, oder sich in demselben Zustande befinden, wie ein Zink-Platinpaar während des Contaktes. Dieser Zustand ist nur defshalb unter gewöhnlichen Umständen nicht wahrnehmbar, weil in dem Wasser nicht wie in einem galvanischen Paare

Digitized by Google

eine Grenzfläche vorhanden ist, auf deren einen Seite sich nur der eine Bestandtheil (Sauerstoff), auf deren anderer Seite sich nur der andere Bestandtheil (Wasserstoff) befindet.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen vorausgesetzt, läfst sich nunmehr das Resultat der electromotorischen Thätigkeit zwischen den Metallen einerseits, Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure anderseits erklären, ohne zu anderen Hülfsmitteln zu schreiten als solchen, die uns durch die bekannten Gesetze der electrischen Spannungsreihe dargeboten werden.

Die verschiedenen genannten Flüssigkeiten sind Verbindungen von Wasserstoff mit einem einfachen oder zusammengesetzten Radikale. Es ist denkbar und sogar wahrscheinlich, dafs ein Metall, z. B. Zink, mit irgend einer dieser Verbindungen als selbstständigem Individuum in Berührung gesetzt, gerade so wie beim Contakte mit Braunstein oder Eisenoxyd u. s. w. positiv electrisch erregt werden würde. Allein die Aktion des Zinks ist nicht blofs auf die Verbindung als Ganzes, sondern vorzugsweise nur auf einen Bestandtheil derselben, auf das Radikal gerichtet. Mit diesem sucht sich das Zink zu vereinigen, den Wasserstoff auszutreiben. Oder im Sinne der atomistischen Theorie ausgedrückt: überall, wo das Zink die Flüssigkeit berührt, wird in den Atomen des Radikals ein Streben geweckt, sich gegen die Oberfläche des Metalls zu richten. An den Berührungsstellen mufs folglich eine Schichtung der Atome, in dem Sinne: Wasserstoff, Radikal, Metall gebildet werden.

Die Atome des Radikals sind zu Folge der bereits bestehenden Berührung mit Wasserstoff, negativ electrisch. In dem Mafse daher, als die erwähnte Schichtung sich entwickelt, oder das Metall dem Radikal gegenüber die Beziehungen des Wasserstoffs einzunehmen sucht, mufs negative Electricität von der Metallseite entweichen, während positive Electricität von dem Wasserstoff oder von der Seite der Flüssigkeit abgeleitet werden kann.

Digitized by Google

Die Fähigkeit verschiedener Metalle, beim Contakte mit den Säuren vorzugsweise das Radikal derselben anzuziehen und den Wasserstoff auszutreiben ist bekanntlich sehr ungleich. Sie nimmt im Allgemeinen in dem Grade ab, als ein Metall in der electrischen Reihe dem Sauerstoffende näher steht. Z. B. Platin für sich, d. h. im natürlichen electrischen Zustande, vermag eine Schichtung der Atome in dem Sinne: Wasserstoff, Radikal, Metall nicht mit derselben Vollständigkeit, wie das Zink herbeizuführen. Es wird sonach begreiflich, warum Platin bei der Berührung mit Wasser weniger stark negativ erregt wird, als das Zink; warum Platin mit Schwefelsäure sogar positiv electrisch, das Zink unter gleichen Umständen negativ electrisch werden kann; warum im Allgemeinen die electromotorische Thätigkeit der Metalle und Säuren in einer den Gesetzen der Spannungsreihe fast entgegengesetzten Ordnung erfolgt.

Kurz, ein Metall wird bei der Berührung mit einer der genannten oder mit analogen Verbindungen, negativ electrisch oder positiv electrisch oder sogar indifferent erscheinen müssen; je nachdem die Wirkung auf das Radikal vorherrschend ist, oder die Verbindung als ungetheiltes Ganze in Thätigkeit tritt, oder endlich beide Aktionen einander im Gleichgewichte halten.

Es kann nach diesen Erörterungen nicht mehr auffallen, warum verdünnte Salpetersäure einige Metalle positiv, andere negativ electrisch erregt, warum aber die concentrirteste Säure fast allen Metallen beim Contakte positive Electricität ertheilt, warum endlich das Zink, obschon es von dieser Säure heftig angegriffen wird, gleichwohl kaum bemerkbar electrisch davon erregt wird.

Die vorherrschende Aktion der Metalle, insbesondere der electropositiven Metalle auf das Radikal zusammengesetzter Flüssigkeiten, enthält die Schlüssel zur Erklärung von fast allen den merkwürdigen Modificationen, wodurch das Studium der hydroelectrischen Kette so schwierig und zugleich so anziehend wird.

Digitized by

Ich begnüge mich jetzt, nur einige derselben hervorzuheben.

Hydroelectrische Ketten, in welchen keine chemische Zersetzung vor sich geht, vermögen keinen fortdauernden Strom zu erzeugen.

So verhält sich z. B. ein Zink-Platinpaar in reinem luftfreiem Wasser. — Zink und Platin im Contakte befinden sich in entgegengesetzt electrischem Zustande. Das natürliche Bestreben des Zinks den Sauerstoff des Wassers anzuziehen, wird hierdurch vermehrt, das ähnliche Bestreben des Platins dagegen vermindert. Diese zusammengesetzte Aktion ist nun die Ursache des Stroms und einer beginnenden Bewegung der Wasserpartikeln. Allein diese Thätigkeit reicht nicht hin, eine wirkliche Zersetzung des Wassers herbeizuführen. Sobald daher die vier in Wechselwirkung begriffenen einfachen Stoffe in eine geschlossene Reihe, in dem Sinne Platin, Wasserstoff, Sauerstoff, Zink, Platin eingetreten sind, mufs der Strom aufhören, aus demselben Grunde, warum z. B. drei auf einanderliegende Platten: Platin, Zink, Kupfer, durch einen beliebigen Metallbogen verbunden, keinen Strom hervorbringen können. — Das Zink-Platinpaar im luftfreien Wasser verhält sich gleichsam wie ein Pendel, das man nach einer ersten Anregung zur Bewegung sich selbst überläfst.

Hat man dem Wasser etwas Schwefelsäure zugesetzt, so verbindet sich das Zink wirklich mit dem Radikal dieser Säure, während der freigewordene Wasserstoff sich an dem Platin absetzt. Indem sich das aufgelöste Zink in der Flüssigkeit verbreitet, tritt noch unzersetzte Säure fortwährend in Berührung mit frischer Zinkoberfläche. Eine Herstellung des Gleichgewichtes in dem vorher erwähnten Sinne ist daher jetzt nicht mehr möglich. Gleichwohl vermindert sich die anfängliche Stärke des Stroms, weil die ursprüngliche Betriebskraft um die Gröfse der

Digitized by Google

zwischen Platin und Wasserstoff eintretenden electrischen Aktion vermindert wird.

In der constanten Daniell'schen Kette steht das Kupfer in Kupfervitriol, das Zink in Schwefelsäure und beide Flüssigkeiten sind durch eine poröse Wand getrennt. So wie diese Kette geschlossen wird, bildet sich eine Schichtung der Atome in folgendem Sinne:

Kupfer, Zink, Radikal, Wasserstoff, Radikal, Kupfer; dergestalt, dafs der Strom ohne die erfolgende Zersetzung sehr bald aufhören müfste. Da jedoch Zink sich fortwährend mit dem Radikal der Schwefelsäure verbindet, Kupfer gleichzeitig auf der Kupferplatte abgesetzt wird; so mufs sich der ursprüngliche Zustand des gestörten Gleichgewichtes unaufhörlich erneuern. Der Strom dauert daher nicht nur fort, sondern er behauptet seine anfängliche Stärke.

Untersuchungen über die Kakodylreihe;

von *R. Bunsen.*

(Fortsetzung.)

In meiner letzten Abhandlung über die Zersetzungsproducte der Cadet'schen Flüssigkeit *) bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dafs die dieser Körperclasse angehörigen Verbindungen ein gemeinschaftliches Glied, das Kakodyl, enthalten, welches als der Repräsentant einer Verbindung erscheint, die mit allen Eigenschaften eines Metalles begabt ist.

Im Nachstehenden werde ich nun versuchen, den Beweis zu führen, dafs dieses Glied, weit entfernt eine hypothetische Fic-

*) Diese Annal. Bd. XXXVII. S. 1.

Digitized by Google

tion zu seyn, in der Wirklichkeit existirt, und sich in der That in isolirter Gestalt durch die Art seiner Verwandtschaft den Metallen anreiht. Wird durch diesen Umstand die Theorie der organischen Radikale, wenigstens so weit sie die vorliegende Körperclasse betrifft, zu einer unbestreitbaren Thatsache, so erlangt dadurch andererseits die Kakodylreihe selbst eine theoretische Bedeutung, die zu dem sorgfältigsten Studium ihrer Verbindungen auffordert. Es scheint mir daher nicht überflüssig, ehe ich mich zu der Betrachtung des Radicals selbst wende, zuvor noch einige neue Substanzen zu beschreiben, welche sich unmittelbar an die in dem frühern Abschnitte betrachteten anreihen.

15. Parakakodyloxyd.

Diese merkwürdige Verbindung, welche mit dem Kakodyloxyd gleiche Zusammensetzung besitzt, entsteht neben Kakodylsäure durch directe Oxydation der reinen Cadetschen Flüssigkeit. Läfst man, um eine Entzündung zu vermeiden, die Luft so langsam zu derselben hinzutreten, dafs die bei der Oxydation frei werdende Wärme in dem Mafse, als sie entsteht, von den umgebenden Körpern abgeführt wird, so erhält man eine syrupartige mit Krystallen von Kakodylsäure erfüllte Masse, die sich in dem Verhältnifs schwieriger mit dem Sauerstoff verbindet, als die Krystalle an Menge zunehmen. Selbst wenn man die Flüssigkeit bis 70° erhitzt, und mehrere Tage lang einen ununterbrochenen Strom Sauerstoff hindurch leitet, gelingt es nicht, sie ganz in diese Krystalle zu verwandeln. Löst man die erhaltene zähe Masse in Wasser, mit dem sie mischbar ist, auf, und unterwirft man dieselbe in dieser Auflösung der Destillation, so geht zuerst nach Alkarsin riechendes Wasser, und darauf, wenn die Temperatur bis ungefähr 120° C. gestiegen ist, eine ölartige in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit über, die über Aetzbaryt getrocknet und bei Ausschlufs der Luft der Destillation unterworfen, das reine Parakakodyloxyd darstellt. Unterbricht man die Destillation, bevor die Temperatur von 135° C. erreicht

ist, so bleibt, aufser einer unwesentlichen Menge arseniger Säure, nur Kakodylsäure zurück, die mit etwas Parakakodyloxyd verunreinigt ist, und durch einfaches Pressen zwischen Löschpapier schon ziemlich rein erhalten werden kann.

Die Bildung des Parakakodyloxyds und die dieselbe begleitenden Erscheinungen erklären sich leicht daraus, dafs die durch directe Oxydation gebildete Kakodylsäure mit dem Oxyde zu einer salzartigen Verbindung zusammentritt, die im Wasser löslich ist, kräftiger der Oxydation widersteht und bei 130° C. wieder in ihre Bestandtheile zerfällt. Dabei scheint es weder die Gegenwart der Kakodylsäure, noch die erhöhte Temperatur zu seyn, welche die Umwandlung des Oxyds in die isomere Modification bedingt; denn unterwirft man phosphorsaures Kakodyloxyd, welches ebenfalls in der Nähe von 130° C. zersetzt wird, der Destillation, so erhält mau das selbstentzündliche Oxyd in allen seinen Eigenschaften unverändert wieder. Die Umwandlung dürfte daher auf denselben Erscheinungen beruhen, welche die Umsetzung des Milchzuckers in Milchsäure unter dem Einflusse des sich langsam zersetzenden Caseins bedingt. Die zur Analyse verwandte Substanz wurde durch eine zweimalige Darstellung erhalten. Bei der ersten stieg der Kochpunkt der kakodylsäurehaltigen Flüssigkeit bis 150° C., bei der zweiten nur bis 120° C.

I. 0,6976 Substanz von der ersten Darstellung gaben 0,337 Wasser und 0,540 Kohlensäure.

II. 0,779 derselben Substanz gaben 0,375 Wasser und 0,6025 Kohlensäure.

III. 0,524, auf dieselbe Art dargestellt, gaben 0,2545 Wasser und 0,4100 Kohlensäure.

Die zweite nur bis zu der Temperatur 120° C. destillirte Flüssigkeit wurde aus einem Product erhalten, durch welches bei 70° drei Tage lang Luft und 12 Stunden lang reines Sauerstoffgas geleitet war.

Digitized by Google

IV. 0,4375 davon gaben 0,212 Wasser und 0,346 Kohlensäure.

V. 0,303 gaben 0,1475 Wasser und 0,2400 Kohlensäure.

Bei der durch Verbrennung mit Zinkoxyd bewirkten Arsenikbestimmung, zu der 0,38 Substanz verwandt wurden, fand ein kleiner Verlust statt. Es wurden 0,578 Schwefelarsenik erhalten, von dem 0,494 Grm. 0,123 Schwefel und 1,22 schwefelsauren Baryt gaben.

Eine Wiederholung des Versuchs war mir leider wegen Mangels an Material nicht möglich. Die aus diesen Versuchen berechnete Zusammensetzung ist:

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	C_4 . .	21,52	21,40	21,38	21,87	21,90
Wasserstoff	H_{12} . .	5,27	5,36	5,34	4,38	5,41
Arsenik	As_2 . .	66,17	63,03	73,28	72,75	72,69
Sauerstoff	O . .	7,04	„			
		100,00		100,00	100,00	100,00

Man sieht, dafs dieselbe vollkommen mit der des Kakodyloxyds übereinstimmt. Demungeachtet weicht die Verbindung in ihren Eigenschaften wesentlich von diesem ab. Sie bildet zwar eine wasserhelle, ölartige, dem Alkarsin ähnliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch besitzt, und in ihrem Verhalten gegen Auflösungsmittel dem Kakodyloxyd fast ganz gleich kommt, unterscheidet sich aber von demselben wesentlich dadurch, dafs sie an der Luft nicht im mindesten raucht, und dabei nur sehr schwierig ohne merkliche Erhitzung in Kakodylsäure übergeht. Ihre Dämpfe bei 50° C. bis 70° C. mit atmosphärischer Luft gemengt, explodiren auf das heftigste. Es ist mir nicht gelungen, zwischen den Verbindungen dieses Stoffes und denen der entzündlichen Modification eine Verschiedenheit zu entdecken. Beide gaben mit Wasserstoffsäuren, Quecksilberchlorür, salpetersaurem Silberoxyd, Platinchlorid etc. behandelt, die-

Digitized by

selben Producte. Ich war daher anfangs geneigt, die nicht entzündliche Modification für das reine Oxyd, und die entzündliche für denselben Körper, verunreinigt mit einer kleinen Menge des freien Radikals, zu halten. Diese Ansicht mufste durch den Umstand bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnen, dafs einerseits die leichte Reducirbarkeit der Kakodylverbindungen für die mit der Bildung des Oxyds gleichzeitige Abscheidung des Radikals spricht, andererseits die Verschiedenheit in den von Dumas und mir erhaltenen analytischen Resultaten ihre Erklärung dadurch finden würden. Allein das Verhalten der Substanz gegen Cyanquecksilber deutet auf einen tiefer liegenden Unterschied hin. Man beobachtet dabei eine Zersetzung, die durchaus von der verschieden ist, welche das Alkarsin zeigt. Es entsteht nämlich statt des Cyankakodyls eine braune pulverförmige Substanz, die dem Paracyan im Aeufsern gleicht, und einen Geruch nach getrockneten Morcheln besitzt.

Es ist schwer einen zureichenden Grund für diese Isomerie anzugeben, über die sich nur Vermuthungen aufstellen lassen, unter welchen die Annahme, dafs die fragliche Substanz das Hydrat einer Verbindung von der Form $C_4\ H_{10}\ As_2$ ist, auf den ersten Blick einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Denn diese Verbindung $C_4\ H_{10}\ As_2$ scheint in der That für sich bestehen zu können. Sie bildet sich bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chlorkakodyl. Es entsteht dabei Chlorkalium und eine mit concentrirter Aetzkalilösung nicht mischbare Flüssigkeit; die indessen selbst durch wiederholte Behandlung mit Aetzkali und nachherige fractionirte Destillation nicht völlig von Alkohol befreit werden kann. Offenbar beruht ihre Entstehung auf derselben Zersetzungserscheinung, welche die Bildung des Chloracetyls aus dem Chlorelayl bedingt. Nach dem Entwässern bildet dieser Körper ein wasserhelles, höchst dünnflüssiges, widerlich ätherartig nach Alkarsin riechendes Liquidum, welches dem Aethyloxyd an Flüchtigkeit fast nicht nachsteht,

Digitized by Google

und mit Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Allein betrachtet man, von der Existenz der beschriebenen Verbindung ausgehend, das Parakakodyloxyd als $C_4 H_{10} As_2 + H_2 O$, so bleibt es auf der anderen Seite unerklärlich, dafs die Verbindung $C_4 H_{10} As_2$ weder bei Behandlung mit starken Säuren abgeschieden, noch bei der Auflösung in Wasser wied r in das unlösliche Hydrat verwandelt wird. Es ist daher besser, den Grund dieser Isomerie für jetzt noch als unerklärt zu betrachten.

16. Salpetersaures Silberoxyd-Kakodyloxyd.

Löst man Kakodyloxyd in kalter Salpetersäure unter sorgfältiger Vermeidung einer Erhitzung auf, so erhält man ein schwach gelblich gefärbtes dickflüssiges Liquidum, welches erst bei dem Erhitzen unter lebhafter Gasentwickelung in Kakodylsäure übergeht. Salpetersaures Silberoxyd bringt in dieser, mit Wasser verdünnten, kalt erhaltenen Lösung einen reichlichen, weifsen, körnigen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlag hervor, der leicht durch wiederholte Dekantation mit kaltem, luftfreiem Wasser ausgewaschen werden kann. Dieser Niederschlag wird in Berührung mit organischen Körpern, so wie an der Luft und im Lichte zersetzt, und nimmt dabei eine gelbliche und zuletzt braune Farbe an. Im reinen Zustande bildet derselbe ein dem cremor tartari ähnliches, zwiebelartig riechendes Pulver, das unter der Loupe betrachtet, aus demantglänzenden regulären Octaëdern mit den Flächen des Würfels und Rhombendodekaëders, und aus den bei dem Alaun so häufig auftretenden Octaëdersegmenten besteht.

Kalte Salpetersäure löst den Stoff nicht auf, erwärmte dagegen, bewirkt eine rasche Oxydation. Mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht tritt unter Abscheidung eines Metallspiegels Reduction ein. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure läfst er sich bis 90° C. unverändert, und ohne Wasser auszugeben, erhitzen, nimmt darüber hinaus eine bräunliche Färbung an, und

explodirt bei 100° C. unter Entzündung der sich dabei bildenden stinkenden Zersetzungsproducte.

I. 0,4167 der bei Ueberschufs von salpetersaurem Kakodyloxyd gefällten Substanz gaben 0,2185 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

II. 0,7916 derselben nach zweimonatlicher Aufbewahrung braun gefärbten Substanz gaben 0,414 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

III. 0,9730 einer bei Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd aus einer nicht sehr sauren Flüssigkeit gefällten Substanz lieferten 0,4863 Kohlensäure und 0,301 Wasser.

IV. 1,256 der bei dem Versuch I. benutzten Substanz gaben durch vorsichtiges Erhitzen 0,270 arsenikfreies Silber.

V. 0,8250 der zum Versuch II. verwandten Substanz gaben 0,225 Chlorsilber und 0,0120 bei dem Verbrennen des Filters erhaltenes Silber.

VI. 0,522 der zu dem Versuch III. verwandten Substanz lieferten mit Zinkoxyd verbrannt 0,5397 Schwefelarsenik, von denen 0,482 durch Oxydation mit Salpetersäure 1,930 schwefelsauren Baryt gaben.

VII. Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts in dieser Verbindung wurde die von mir bei der Analyse des Cyankakodyls in Anwendung gebrachte Methode benutzt, und dabei folgende Zahlen erhalten.

Anfängliches Volumen	175,5 C. C.
Barometerstand	0m,7433
Quecksilberniveau über dem Niveau der Wanne	0m,3263
Temperatur	18°,6 C.
Tension des Wasserdampfs bei derselben Temper.	0m,0158
Volumen nach Absurption der Kohlensäure . . .	16,0 C. C.
Barometerstand	0m,7433
Quecksilberniveau über dem Niveau der Wanne .	0m,3948
Temperatur	18°,6 C.

Verhältnifs des N zur CO_2 = 1 : 11,6.

Digitized by Google

Der aus diesem Verhältnifs und dem bei der Analyse I. u. II. gefundenen Kohlenstoffgehalte berechnete procentische Stickstoffgehalt beträgt daher 2,89.

Diese Versuche führen auf die nachstehende Zusammensetzung:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
Kohlenstoff	C_{12}	— 14,35	— 14,50	— 14,46	— 13,82
Wasserstoff	H_{36}	— 3,52	— 3,57	— 3,61	— 3,44
Arsenik	As_6	— 44,13	— 45,54	— „	— „
Stickstoff	N_2	— 2,77	— 2,89	— „	— „
Silber	Ag	— 21,15	— 21,49	— 22,00	— „
Sauerstoff	O_9	— 14,04	— 12,01	— „	— „
		100,00	— 100,00		

Es ergiebt sich daher, dafs die Verbindung aus 3 At. Kakodyloxyd, 1 At. Silberoxyd und 1 At. Salpetersäure besteht. Die Bildung derselben in einer sauren Flüssigkeit beweist, dafs sie nicht nach Art der basischen Salze zusammengesetzt seyn kann. Will man daher diesem organischen Oxyde nicht die Rolle vindiciren, welche das Krystallwasser in den Salzen spielt, wodurch man auf die wenig wahrscheinliche Formel $AgO, N_2O_5 + 3\,KdO$ geführt wird, so bleibt nichts anderes übrig, als das fragliche Oxyd mit der Salpetersäure zu einer copulirten Doppelsäure, oder mit dem Silberoxyd zu einer entsprechenden Doppelbase als vereinigt sich vorzustellen, nämlich: $AgO + 3\,KdO, N_2O_5$ oder $AgO, 3\,KdO + N_2O_5$. Die erstere Ansicht wird dadurch weniger wahrscheinlich, dafs es nicht gelingt, die in der Formel angenommene Kakodylsalpetersäure auf andere Basen zu übertragen. Dagegen zeigt das Kakodyloxyd in der That die Eigenschaft, sich mit gewissen Basen zu verbinden, ohne auf ihre Sättigungscapacität zu influiren. Ich werde in der Folge Gelegenheit haben, eine ganze Reihe derartiger Stoffe zu beschreiben, welche aus der Copulirung des Platinoxyduls mit

Digitized by

Kakodyloxyd hervorgehen, und in denen nicht nur die Sättigungscapacität der Basen, sondern auch ihre Fähigkeit von Reagenzien angezeigt zu werden, gänzlich verloren geht. Nimmt man die letztere Formel an, so erklärt sich daraus zugleich die schwere Zersetzbarkeit der Verbindung durch eine Lösung von Chlorbarium, und der Umstand, dafs dabei neben flüchtigen Kakodylverbindungen nur salpetersaurer Baryt und Chlorsilber gebildet wird.

17. Chlorkakodyl-Kupfer.

Die Analogie des Kakodyls mit gewissen Metallen stellt sich auf eine höchst bemerkenswerthe Art auch in dem Verhalten seiner Halogenverbindungen heraus, welche den mit basischen Eigenschaften begabten metallischen Chlorverbindungen an die Seite gestellt werden können. Das Chlorkakodyl kann sich nämlich mit metallischen Chlorverbindungen zu Doppelchlorüren vereinigen, in welchen es wie das Chloramnonium im Platinsalmiak den electronegativen Bestandtheil ausmacht. Die Zahl dieser Verbindungen scheint sehr grofs zu seyn. Allein ihre Unbeständigkeit legt der Untersuchung Hindernisse in den Weg, welche fast unüberwindlich sind. Der einzige Stoff, den ich bisher in einem zur Analyse hinlänglichen Grade der Reinheit habe erhalten können, ist das Chlorkakodylkupfer. Es bildet sich bei dem Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kakodyloxyd mit einer Auflösung von reinem Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure. Der dabei entstehende voluminöse, breiige weifse Niederschlag wird, um eine Ausscheidung von freiem Kupferchlorür zu verhindern, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und eine Zeit lang in einer Reibschaale zerrieben, wodurch die vollständige Verbindung des ausgeschiedenen und von dem Niederschlage umhüllten Chlorkakodyls mit dem Kupferchlorür befördert wird. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, dann mit verdünnter, und endlich mit Wasser bei völligem Ausschlufs der

Digitized by Google

Luft so schnell als möglich aus. Um die Berührung mit der Luft möglichst zu vermeiden, presst man denselben noch feucht zwischen Druckpapier und trocknet ihn im luftleeren Raume. Setzt man das Auswaschen zu lange fort, so wird er zersetzt, und endlich ganz aufgelöst.

In reinem Zustande bildet der Körper ein weifses, körniges, kakodylartig riechendes Pulver, das durch eine angehende Zersetzung gelblich gefärbt zu seyn pflegt. An der Luft färbt es sich grün unter Bildung von Kupferchlorid und stinkenden, arsenikalischen Producten. In Alkohol und Aether ist die Substanz unlöslich, bei dem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Bei dem Erhitzen für sich entweicht mit grüner Flamme verbrennendes Chlorkakodyl, während Kupferchlorür zurückbleibt.

I. 1,1427 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4000 Kohlensäure und 0,2692 Wasser.

II. 1,394 auf dieselbe Art verbrannt, gaben 0,4910 Kohlensäure und 0,3240 Wasser.

III. 1,0125 hinterliefsen bei dem Erhitzen 0,41 Kupferchlorür.

IV. 0,648 gaben 0,673 Chlorsilber und 0,026 Silber vom verbrannten Filter.

Die aus diesen Versuchen berechnete Zusammensetzung ist:

		berechnet.	gefunden.	
			I.	II.
Kohlenstoff	C_4	10,20	9,68	9,74
Wasserstoff	H_{12}	2,49	2,62	2,58
Arsenik	As_2	31,36	„	„
Chlor	Cl_2	14,77	12,44	„
Kupferchlorür	$Cu_2 Cl_2$	41,18	40,49	„
		100,00		

Die kleine Abweichung zwischen den berechneten und ge-

fundenen Zahlen erklärt sich aus einer geringen Zersetzung und Oxydation der zu den Versuchen benutzten Substanz. Ihre Formel ist daher: $Kd\ Cl_2 + Cu_2\ Cl_2$.

Ohne an dieser Stelle auf eine nähere Beschreibung der übrigen hierher gehörigen Verbindungen, deren Unbeständigkeit eine genauere Untersuchung unmöglich macht, weiter einzugehen, glaubte ich doch schon hier das merkwürdige Verhalten nicht unerwähnt lassen zu dürfen, welches das Chlorkakodyl bei dem Vermischen mit einer Platinchloridlösung zeigt. Es entsteht dabei ein reichlicher ziegelrother Niederschlag, der, wenn man von dem oben betrachteten Stoffe einen Rückschlufs wagen darf, aus einer Verbindung von Chlorplatin mit Chlorkakodyl besteht. Dieser Niederschlag erleidet bei dem Auswaschen oder bei dem Kochen mit Wasser eine sehr merkwürdige Metamorphose, indem er sich zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit auflöst, in welcher das Kakodyl und das Platin durch ihre gewöhnlichen Reagenzien nicht mehr nachgewiesen werden können, und aus der bei dem Abkühlen oder Abdampfen eine farblose, in grofsen Nadeln krystallisirende, sehr beständige Verbindung anschiefst. Dieser Stoff, welcher über die Theorie der copulirten Basen ein neues Licht verbreitet, entspricht den Reiset'schen Platinverbindungen, nur dafs das Ammonium durch Kakodyl darin ersetzt ist. Es enthält ein platinhaltiges Radikal, das mit Chlor, Brom, Jod, Cyan etc. zusammentritt, und mit Sauerstoff eine salzfähige Basis bildet, welche sich mit den Säuern zu krystallisirbaren Salzen vereinigt. Ich kann mich indessen, um mich nicht zu weit von dem Gegenstande dieser Arbeit zu entfernen, nur darauf beschränken, die Existenz dieser neuen Körpergruppe hier anzudeuten, deren nähere Erforschung einer besondern Abhandlung vorbehalten bleiben mufs.

Indem ich daher diesen Gegenstand verlasse, wende ich mich zu dem zweiten Abschnitte dieser Experimentaluntersuchung, die dem Kakodylradikal gewidmet ist.

Digitized by Google

II. Abschnitt.

18. Das Radikal der Kakodylreihe.

Keine Thatsache ist gewifs in ihren Folgen bedeutungsvoller für den Entwicklungsgang der organischen Chemie gewesen, als die Beobachtung, dafs die anorganischen Elemente an den organischen Verbindungen Theil nehmen können, ohne dafs der ursprüngliche Charakter dieser letzteren dadurch verloren geht. Unter dem Einflusse der Substitution, des Hinzutretens und der Abtrennung solcher Elemente gehen aus den organischen Stoffen lange Reihen von Verbindungen hervor, die aufser ihrem gleichen Ursprung auch noch das miteinander gemein haben, dafs sie gewisse unveränderliche Gruppen von Atomen enthalten, die nur durch kräftiger wirkende Einflüsse zersetzbar sind. Aus dieser Thatsache ist die Theorie der organischen Radikale hervorgegangen. Nach ihr sind es diese stabilen Atomengruppen, deren Elemente, durch eine innigere Verbindung zu einem Ganzen verschmolzen, als Träger und Angriffspuncte der Verwandtschaft auftreten, indem sie die Rolle der Metalle in der organischen Natur übernehmen. Die Idee, welche dieser Theorie zum Grunde liegt, tritt indessen nur dann erst aus dem Gebiete einer hypothetischen Vorstellung heraus, wenn es gelingt, für diese Atomengruppen dieselben Verwandtschaftsgesetze nachzuweisen, welche uns die Analoga derselben — die Metalle der Mineralchemie — darbieten. Dieses Ziel, auf das sich die Bestrebungen der neueren Wissenschaft hauptsächlich gerichtet haben, kann als erreicht betrachtet werden, wenn der Beweis geführt ist, dafs es solche organische Radikale giebt, welche aufserhalb ihrer Verbindungen bestehen können, und welche auch im isolirten Zustande mit einer sonst nur den Metallen inwohnenden Verwandtschaft begabt sind.

Die Zersetzungsproducte der Cadet'schen Flüssigkeit sind ganz geeignet, die Hoffnung zu erwecken, diese Frage auf experimentellem Wege gelöst zu sehen, da die Glieder dieser lan-

gen Verbindungsreihe sich mit so einfacher Consequenz aus dem Gesetz der organischen Radikale entwickeln, dafs man über die Möglichkeit, das Kakodyl selbst zu isoliren, und dadurch der letzten Anforderung, welche diese Theorie noch unerfüllt liefs, Genüge zu leisten, kaum noch einen Zweifel hegen kann.

Die Erfahrung hat diese Hoffnung vollkommen gerechtfertigt. Mehrere der Kakodylverbindungen besitzen in der That die merkwürdige Fähigkeit, durch Metalle unter Abscheidung des unzersetzten Radikals reducirt zu werden. Man darf nur einige Tropfen Schwefelkakodyl in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber bis 200° — 300° C. erhitzen, um sich von dieser Thatsache zu überzeugen. Das Metall überzieht sich dabei mit einer schwarzen Schicht von Schwefelquecksilber, ohne dafs sich dabei eine gasförmige Substanz bildet. Die in der Glocke zurückbleibende an der Luft stark rauchende Substanz ist ein Gemenge des unzersetzten Sulfürs mit Kakodyl. Als Darstellungsmethode läfst sich indessen dies Verhalten nicht benutzen, da das Quecksilber erst bei einer Temperatur auf die Schwefelverbindung einwirkt, bei welcher das freie Radikal selbst zersetzt zu werden anfängt.

Bromkakodyl verhält sich auf ähnliche Art: es entsteht unter denselben Verhältnissen ein Gemenge von unzersetztem Bromür mit dem Radikal, wie sich aus dem beistehenden Schema ergiebt:

$$\left.\begin{matrix} Kd\ Br_2 \\ Hg_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd \\ Hg_2\ Br_2 \end{matrix}$$

Kocht man die gemengte, stark rauchende, und bisweilen selbst pyrophorische Flüssigkeit mit Wasser, so wird das Bromquecksilber wieder reducirt und Kakodylbromür, das mit den Wasserdämpfen entweicht, gebildet.

$$\left.\begin{matrix} Kd \\ Hg_2\ Br_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd\ Br_2 \\ Hg_2 \end{matrix}$$

Auch diese Reaction geht bei einer zu hohen Temperatur vor sich, als dafs man sie zur Darstellung des Radikals benutzen

Digitized by Google

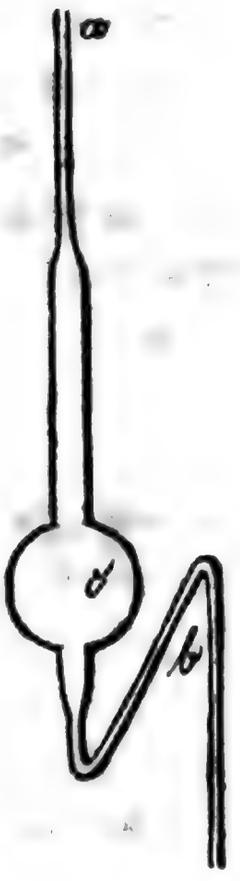
könnte. Diese gelingt dagegen leicht und vollständig durch Digestion des Chlorkakodyls mit den wasserzersetzenden Metallen, besonders mit Zink, Eisen oder Zinn. Bringt man Stanniol oder ein anderes der erwähnten Metalle in dünnen Blättchen mit wasserfreiem Chlorkakodyl in Berührung, so findet bei 90° — 100° C. eine vollständige Auflösung desselben statt, ohne dafs man dabei die geringste Spur einer Gasentwickelung bemerkt. Die Auflösung bleibt anfangs hell und durchsichtig, und nimmt erst bei fortgesetztem Auflösen des Metalls eine dunkle und undurchsichtige Beschaffenheit an, bis sie zuletzt bei dem Erkalten zu einer feuchten Salzmasse gesteht, aus der durch Wasser das Chlorzink unter Zurücklassung des flüssigen Kakodyls ausgezogen werden kann:

$$\left.\begin{matrix} Kd\ Cl_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Kd \\ Zn\ Cl_2. \end{matrix}$$

Da das Zink von allen Metallen die Reduction des Chlorürs am leichtesten bewirkt, und keine weiteren zersetzenden Wirkungen auf das abgeschiedene Radikal ausübt, so habe ich dieses Metall ausschliefslich bei den nachstehenden Versuchen benutzt. So leicht sich auch die Reduction selbst bewerkstelligen läfst, so schwierig ist es doch, das abgeschiedene Radikal vor einer weitern Zersetzung zu bewahren, da es sich um wiederholte Destillation und Krystallisation einer Verbindung handelt, die an Selbstentzündlichkeit dem Phosphordampf nicht nachsteht. Es wird daher nicht überflüssig seyn, auf die bei der Darstellung befolgte Methode etwas näher einzugehen. Die Reduction gelingt am leichtesten mit dünnem Zinkblech, das mit verdünnter Schwefelsäure an der Oberfläche gereinigt, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und in gewundene Spähnchen zerschnitten ist. Das Chlorkakodyl mufs vollkommen oxydfrei seyn. Durch dreimalige Digestion des Oxyds mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man ein reines Produkt, das nicht im geringsten an der Luft raucht. Es wird ohne destillirt zu werden, einige Tage

Digitized by Google

über Chlorcalcium und Aetzkalk digerirt, um es völlig von Wasser und freier Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Um bei dieser Operation den Luftzutritt völlig abzuhalten, was bei diesen pyrophorischen Stoffen unumgänglich nothwendig ist, wendet man am zweckmäfsigsten ein vor der Lampe geblasenes Röhrchen von der Gestalt Fig. I. an.



Durch die Spitze *a* wird ein Strom wasserfreier Kohlensäure geleitet, bis die Röhre, welche das Gemisch zum Trocknen in der Kugel *c* enthält, von atmosphärischer Luft völlig befreit ist, und dann die beiden Spitzen bei *a* und *b* zugeschmolzen. Man öffnet bei dem Gebrauche der Röhre die Spitze *a*, verbindet sie vermittelst eines Kautschukröhrchens mit einer Handluftpumpe, taucht die dann ebenfalls abgebrochene Spitze *b* in das unter der Säureschicht befindliche Chlorkakodyl, und saugt es in den Apparat auf, welcher nun abermals bei *a* und *b* zugeschmolzen wird. Ich werde diesen Apparat der Kürze wegen das Trockenrohr nennen. Die Reduction und Destillation geschieht am besten in einer auf ähnliche Art mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre von der Form wie

Digitized by Google

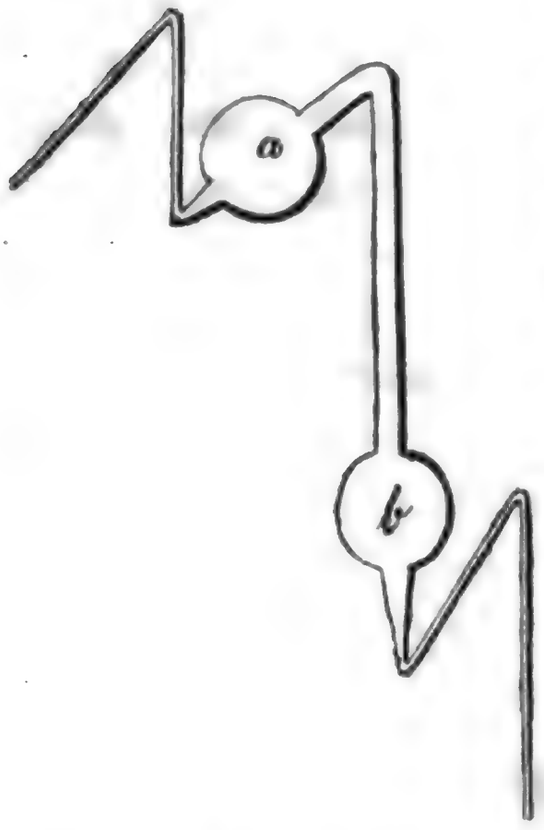


Fig. II. Die Kugel *a* dient zum Aufnehmen der zu destillirenden Flüssigkeiten und der Stoffe, über welchen die Destillation oder Digestion vorgenommen werden soll. Ich werde sie die Destillationskugel nennen. Die Kugel *b* vertritt die Stelle einer Vorlage und mag die Recipientenkugel genannt werden.

In die ersterwähnte das Zink enthaltende Kugel dieses sorgfältig mit Kohlensäure gefüllten Apparats wurde die Chlorverbindung aufgesogen, und, nachdem die offene Spitze mit dem Löthrohr abgeschmolzen, drei Stunden lang einer Temperatur von 100° im Wasserbade ausgesetzt. Die Flüssigkeit nahm, während das Zink mit grofser Leichtigkeit ohne Gasentwickelung sich auflöste, eine etwas dunkle Farbe an, und setzte bei dem Erkalten bis 50° grofse cubische Krystalle ab, die sich bei dem Erwärmen leicht wieder lösten, und wahrscheinlich aus einer Verbindung von Chlorzink mit Chlorkakodyl bestanden. Als keine Einwirkung des Zinks bei 100° mehr stattfand, war der Inhalt der Kugel in eine weifse trokkene Salzmasse verwandelt, welche bei einer Temperaturerhöhung von 110° — 120° von neuem zu einem ölartigen Liquidum schmolz.

Der ganze Apparat wurde nun erwärmt, und die Spitze des Recipientenschenkels unter ausgekochtem kalten Wasser geöffnet. Als die Luft durch Erwärmung ausgetrieben, und das Wasser beim Erkalten an ihre Stelle getreten war, wurde die Spitze abermals mit dem Löthrohre verschlossen, und das Wasser durch eine Neigung des Apparats in die Destillationskugel gebracht. Nach einer kurzen Digestion bildete sich eine Chlorzinklösung, während das überschüssige Zink mit reiner Oberfläche zurück-

Digitized by Google

blieb, und das Radikal als eine ölartige Flüssigkeit am Boden sich ansammelte. Diese Flüssigkeit wurde darauf, nachdem sie in dem beschriebenen kleinen Trockenapparate wieder entwässert war, abermals in eine Destillationsröhre aufgesogen, über reinem Zink zu wiederholtenmalen in derselben Röhre digerirt und destillirt, wobei sich noch eine kleine Menge Chlorzink bildete. Das erhaltene Destillat war vollkommen wasserhell. Einer Temperatur von —6° ausgesetzt, erstarrte es fast ganz zu grofsen glänzenden prismatischen Krystallen. Als $^2/_3$ der Flüssigkeit angeschossen war, wurde der noch flüssige Theil in die Destillationskugel zurückgegossen, diese Operation dreimal wiederholt, der Recipientenschenkel abgesprengt und endlich die darin enthaltene Flüssigkeit in zur Analyse geeignete, mit Kohlensäure gefüllte Röhrchen vertheilt. Die Analyse geschah auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd. Das Arsenik setzt sich in schönen Krystallen im hinteren Theile des Verbrennungsrohrs auf dem reducirten Kupferoxyd völlig ab, ohne dafs sich merkwürdiger Weise dabei eine erhebliche Menge von Arsenikkupfer oder arseniksaurem Kupferoxyd bildete. Der Arsenikgehalt liefs sich daher durch Wägung des Verbrennungsrohrs bestimmen, das, um ein Anhängen fremder Substanzen zu vermeiden, in mit Kohlenpulver bestreutes Flittergold eingewickelt war. Der Versuch ergab:

I.

Substanz	0,620
Kohlensäure	0,500
Wasser	0,306
Verbrennungsrohr vor der Verbrennung	62,681
„ „ nach der Verbrennung	61,869.

II.

Substanz	0,500
Wasser	0,24
Kohlensäure	0,402
Verbrennungsrohr vor der Verbrennung	60,670
„ „ nach der Verbrennung	60,020.

Die Zusammensetzung des Radikals ist daher:

	berechnet.	gefunden.	
		I.	II.
4 At. Kohlenstoff	23,15	22,90	22,23
12 At. Wasserstoff	5,67	5,48	5,33
2 At. Arsenik	71,18	71,29	71,00
Verlust und Sauerstoff	0,00	0,93	1,44
	100,00	100,00	100,00.

Die Abweichungen, welche die gefundenen Zahlen darbieten, sind höckst unbedeutend, und erklären sich leicht aus der Unmöglichkeit, bei der Darstellung dieser Verbindung jede Spur einer Sauerstoffverunreinigung zu vermeiden. Berechnet man die erhaltenen Resultate auf Hundert, ohne auf den Sauerstoff Rücksicht zu nehmen, so nähert sich der Kohlenstoff und Wasserstoff der berechneten Zusammensetzung noch mehr. Der Arsenikgehalt fällt dagegen um ein Geringes zu grofs aus. Dieser kleine Ueberschufs indessen, der noch innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung liegt, kann vielleicht durch eine geringe Verunreinigung mit einer Substanz herbeigeführt seyn, welche denselben Kohlenwasserstoff wie das Kakodyl, aber mehr Arsenik als dieses enthält, und von der weiter unten die Rede seyn wird.

Die Leichtigkeit, mit der diesen Versuchen zufolge das Kakodyl durch einfache Stoffe aus seinen Verbindungen abgeschieden werden kann, macht es sehr wahrscheinlich, dafs das Oxyd desselben ebensowohl durch Kohle, als durch Wasserstoff bei höherer Temperatur einer Reduction fähig ist. Sowohl die von Dumas, als auch die von mir früher angestellten Analysen der Cadet'schen Flüssigkeit erheben diese Vermuthung fast bis zur Gewifsheit, und erklären die Verschiedenheit der von mir später und von Dumas früher erhaltenen Resultate vollkommen. Dumas fand nämlich, wie auch ich bei meinen ersten Versuchen stets einen Ueberschufs von Arsenik, Kohlenstoff und Wasser-

Digitized by

stoff, der sich nur durch eine Verunreinigung des Oxyds mit Kakodyl erklären läfst.

Der Bestimmung der Dampfdichte des abgeschiedenen Radikals stehen keine Schwierigkeiten entgegen, da dasselbe erst bei einer Temperatur zersetzt wird, welche weit über seinem Kochpunkt liegt. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	0Gr.,2500.
Gemessenes Dampfvolumen . .	55,98 Cbc.
Temperatur	200° C.
Barometerstand	328,5 lin.
Oelsäule	38 lin.
Queksilbersäule bei 200° C. . .	44,5 lin.

Diese Daten entsprechen dem specifischen Gewichte 7,101, welches daher so genau, als man nur immer erwarten kann, mit der berechneten Dichtigkeit übereinstimmt, nämlich:

4	Vol. Kohlenstoffdampf . . .	3,371
12	„ Wasserstoff	0,825
2	„ Arsenikdampf	10,367
		14,563 : 2 = 7,281.

Die nur 0,18 betragende Mindergröfse des erhaltenen Resultats erklärt sich vollkommen aus der nicht mit in Rechnung gezogenen Tension der Quecksilberdämpfe in der Mefsglocke bei der Beobachtungstemperatur 200° C.

Es lassen sich an die gefundene Zahl, welche die auf dem Wege der Analyse ermittelte Zusammensetzung vollkommen bestätigt, Betrachtungen knüpfen, die nicht ohne allgemeines Interesse sind. Berzelius hat bekanntlich gezeigt, dafs wenn man für die gasförmigen organischen Radikale eine gewisse Dichtigkeit hypothetisch zu Grunde legt, die Condensationsverhältnisse, welche die Verbindungen derselben zeigen, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche wir an den unorganischen oder einfachen Radikalen wahrnehmen. Diese Thatsache hat der

Digitized by Google

Theorie der zusammengesetzten Radikale eine Bedeutung verliehen, welche sie durch das blofse Gesetz der Substitution nicht hätte erlangen können.

Allein diese Thatsachen, in Verbindung mit den Erscheinungen der Substitution, führen die organischen Radikale noch keineswegs aus dem Bereich der Hypothese hinaus. Der unumstöfsliche Beweis ihrer Realität knüpft sich noch an drei andere Bedeutungen, an die Isolirung derselben, an die Möglichkeit einer Rückbildung ihrer Verbindungen auf directem Wege, und endlich an die ohne hypothetische Voraussetzung bewiesene Uebereinstimmung der Verdichtungsgesetze ihrer gasförmigen Verbindungen mit denen der einfachen Elemente. Im Kakodyl finden sich diese drei Bedingungen erfüllt. Es läfst sich isoliren, geht directe Verbindungen ein, und besitzt genau die Dichtigkeit, welche es besitzen mufs, wenn die Condensationsgesetze der anorganischen Elemente auch für die organischen gültig seyn sollen, wie sich aus der beistehenden Uebersicht ergiebt:

				gef.	berech.
Kakodyl	4 Vol. C. + 12 Vol. H.	+ 2 Vol. As	= 2 Vol. Kd	7,101	7,281
Kakodyloxyd	2 Vol. Kd	+ 1 Vol. O	= 2 Vol. Kd O	7,555	7,833
Kakodylsulfür	2 Vol. Kd	+ 2 Vol. S	= 2 Vol. Kd S	7,810	8,39
Kakodylchlorür	1 Vol. Kd	+ 1 Vol. Cl	= 2 Vol. Kd Cl_2	4,560	4,86
Basisches Chlorür	3 Vol. Kd Cl_2	+ 1 Vol. Kd O	= 4 Vol. 3 Kd Cl_2 + Kd O	5,46	5,300
Kakodylcyanür	1 Vol. Kd	+ 1 Vol. Cy	= 2 Vol. Kd Cy_2	4,65	4,54.

Die Eigenschaften des Radikals sind folgende:

Es bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Kakodyloxyd im Aeufsern sehr ähnlich ist; es riecht wie dieses und übertrifft dasselbe noch an Selbstentzündlichkeit. Ein damit befeuchtetes feines Glasfädchen fängt an der Luft augenblicklich Feuer. Versucht man es, einen Tropfen davon in freier Luft auszugiefsen, so findet, noch ehe er sich vom Glase ablöst, eine momentane Entzündung statt. Bei langsamem Luftzutritt stöfst die Substanz dicke weifse Nebel aus, und verwandelt sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kakodyl-

Digitized by Google

oxyd und Kakodylsäure, je nachdem das Radikal oder der Sauerstoff im Ueberschufs vorhanden ist. Ihr Kochpunkt liegt in der Nähe von + 170 C. Bei —6° C. verwandelt sie sich in grofse Krystalle, welche die Gestalt quadratischer Prismen mit einer gegen die Seitenflächen gerichteten Flächenzone besitzen. Ist die Substanz rein, so gesteht sie endlich vollständig zu einer eisähnlichen Masse, die ähnlich den mit Eis belegten Fensterscheiben das Glas überzieht. In Sauerstoff verbrennt sie mit blafsblauer Flamme zu Wasser, Kohlensäure, und arseniger Säure, welche in Gestalt eines weifsen Rauchs aufsteigt. Ist die Luftmenge zur Verbrennung unzureichend, so setzt sich Erytrarsin und eine schwarze Lage stinkenden Arseniks ab. In Chlorgas verbrennt sie mit einer hellern Flamme unter Absatz von Kohle. Mit Salzsäure und metallischem Zinn digerirt, giebt sie neben andern Producten Erytrarsin, welches auch durch phosphorige Säure, Zinnchlorür und andere starke Reductionsmittel erzeugt zu werden scheint. Rauchende Schwefelsäure löst den Stoff auf, ohne sich zu schwärzen. Es entweicht dabei schon in der Kälte eine grofse Menge schwefliger Säure. Bei der Destillation geht ein angenehm ätherisch riechender Stoff über, der schwefelsaures Aetherol zu seyn scheint.

Wenn schon die Condensationsverhältnisse der gasförmigen Kakodylverbindungen und die Substitutionen, welche sie erleiden, der Theorie der organischen Radikale einen Grad von Wahrscheinlichkeit ertheilt, der an Gewifsheit grenzt, so wird diese Theorie durch die Art der Verwandtschaft des Radikals selbst zu einer unbestreitbaren Thatsache. *Die ganze Reihe der bisher betrachteten Verbindungen läfst sich auf directem und indirectem Wege daraus wieder zusammensetzen,* und die Bedingungen, unter denen dieses geschieht, sind genau dieselben, wie bei den Metallen. Durch unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf das Radikal, so wie durch die meisten Oxydationsmittel, entsteht unter bedeutender Wärmeentwickelung sowohl das Oxyd,

Digitized by Google

als auch die Säure, und aus dem ersteren erhält man unter dem Einflufse der Wasserstoffsäuren die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod, Brom und Cyan. Durch Behandlung des auf diese Art erzeugten Chlorürs mit Kupferchlorür, Chlorplatin, Chlorpalladium etc. bilden sich jene merkwürdigen Doppelchlorüre, deren ich bereits oben Erwähnung gethan habe.

Das Radikal in Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt eine reichliche Fällung der in regulären Octaedern krystallisirenden Verbindung, die, wie ich oben gezeigt habe, aus 1 At. Silberoxyd, 3 At. Kakodyloxyd, und 1 At. Salpetersäure besteht. Sublimatlösung erzeugt augenblicklich unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür, das in seidenglänzenden Schüppchen krystallisirende Oxychlorür, das 1 At. Sublimat enthält. Aber nicht die Oxydationsstufen allein lassen sich auf directem Wege erzeugen; auch die übrigen Verbindungen bilden sich auf dieselbe Art. Schwefel, in geringer Menge mit dem Radikal behandelt, löst sich darin auf, und liefert eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Kakodylsulfürs besitzt, und namentlich mit Bleioxydlösung Schwefelblei, mit Silbersolution Schwefelsilber, und mit Säuren Schwefelwasserstoff liefert. Auf Zusatz einer gröfseren Schwefelmenge entsteht die höhere Verbindungsstufe, welche, wie ich später zeigen werde, fest und in Aether löslich ist, aus dem sie in grofsen glänzenden Krystallen angeschossen erhalten werden kann. Chlorwasser, mit dem Radikal in Berührung gebracht, verliert augenblicklich seine gelbe Farbe und seine entfärbenden Eigenschaften. Es entsteht Chlorkakodyl, das, mit Säuren behandelt, Chlorwasserstoffsäure ausgiebt. Alle diese Reactionen, denen sich noch eine grofse Zahl nicht minder ausgezeichneter würden hinzufügen lassen, beweisen, dafs das Radikal bis in die kleinsten Einzelnheiten die Rolle eines einfachen electropositiven Elements spielt, *dafs es ein wahres organisches Element ist.*

Digitized by Google

Bei der Destillation mit wasserfreiem Chlorzink zerfällt die Substanz in mehrere Verbindungen von verschiedenem Kochpuncte. Um über die Natur dieser Zersetzung Aufschlufs zu erhalten, wurde reines Chlorkakodyl in einer Destillationsröhre so lange mit Zink digerirt, bis die ganze Flüssigkeit in eine weifse Salzmasse verwandelt war. Der Destillationsschenkel wurde darauf bis 200° C. im Oelbade erhitzt, wobei eine wasserhelle Flüssigkeit überdestillirte. Als bei der erwähnten Temperatur nichts mehr überging, wurde die Erhitzung bis zu 220° C. und endlich bis zu 260° C. gesteigert. Es schien mir bei der Möglichkeit einer mit Gasentwickelung begleiteten Zersetzung zu gefährlich, die Destillation noch weiter fortzusetzen; der Versuch wurde daher hier unterbrochen. Nachdem der Apparat erkaltet, und der Recipientenschenkel abgesprengt war, wobei kein mit bemerkbarem Geräusch verbundenes Entweichen von Gasen stattfand, liefs sich das Destillat leicht in eine neue mit Zink gefüllte Destillationsröhre aufsaugen, in der es durch fortgesetzte Digestion von den letzten Antheilen Chlor befreit wurde. Die Destillation geschah im Oelbade. Als bei 100° C. nichts mehr überging, wurde der Recipientenschenkel abgesprengt, sein Inhalt (I.) in zur Analyse geeignete, mit Kohlensäure gefüllte Röhrchen unter den früher erwähnten Vorsichtsmafsregeln vertheilt, und die in der darauf ebenfalls abgesprengten Destillationskugel rückständige Flüssigkeit in eine neue Destillationsröhre aufgesogen, zwischen 100° — 170° C. destillirt, und das erhaltene Destillat (II.) ebenfalls in Röhrchen vertheilt. Der Rückstand in der Destillationskugel, welcher bei 170° zurückblieb, wurde abermals in einem dritten Apparate destillirt, und lieferte zwischen 170° C. und 200° C. ein Destillat (III.), ohne einen bemerkbaren Rückstand zu hinterlassen. Alle drei Destillate waren wasserhell, ätherartig und dünnflüssig. Sie zeigten sich frei von Chlor. Das erste war kaum selbstentzündlich, besafs einen mehr ätherartigen Geruch, und blieb bei — 18° noch vollkommen flüs-

Digitized by Google

sig. Die beiden letzten dagegen, welche einen hohen Grad von Selbstentzündlichkeit zeigten, setzten bei -8° grofse prismatische Krystalle von Kakodyl ab.

Mit Sublimat geprüft, zeigte das erste Destillat nur einen geringen, die beiden letzten aber einen bedeutenden Gehalt von Kakodyl.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Destillat I.

Angewandt	0,561
Kohlensäure	0,5875
Wasser	0,3665
Verbrennungsrohr vor der Verbrennung	80,261
„ „ nach derselben	79,310.

Destillat II.

Angewandt	0,5403
Kohlensäure	0,5140
Wasser	0,3145
Verbrennungsrohr vor der Verbrennung	74,976
„ „ nach derselben	74,147.

Destillat III.

Angewandt	0,5930
Kohlensäure	0,4265
Wasser	0,2635
Verbrennungsrohr vor der Verbrennung	83,0195
„ „ nach derselben	82,3270.

Diese Bestimmungen, deren Wiederholung ich nicht für nöthig gehalten habe, da sie in der Wägung des Verbrennungsrohrs eine Controle finden, entsprechen folgender Zusammensetzung:

1tes Destillat zwischen 90° und 100° C.

4 At. Kohlenstoff	28,95
12,2 „ Wasserstoff	7,26
1,3 „ Arsenik	64,31
	100,52.

Digitized by

2tes Destillat zwischen 100° und 170° C.	
4 At. Kohlenstoff	26,31
12 „ Wasserstoff	6,46
1,7 „ Arsenik	67,15
	99,92.

3tes Destillat zwischen 170° und 200° C.	
4 At. Kohlenstoff	19,88
12,2 „ Wasserstoff	4,82
2,5 „ Arsenik	75,53
	100,23.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dafs das Radikal bei der Destillation mit Chlorzink eine katalytische Zersetzung erleidet, durch die es in mehrere Verbindungen zerfällt, welche entweder aus einem Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren dem Kakodyl analog zusammengesetzten, aber eine andere Proportion Arsenik enthaltenden Substanzen, oder aus demselben Kohlenwasserstoff mit verschiedenen Mengen Arsenik verbunden bestehen. Bei den Schwierigkeiten, welche gemengte Flüssigkeiten, deren Kochpunkt in stetiger Progression wächst, einer Trennung durch fractionirte Destillation entgegensetzen, wird man kaum hoffen können, auf diesem Wege zur Darstellung der in diesem Destillationsproducte enthaltenen Stoffe gelangen zu können. Vielleicht ist es möglich, auf andere Art dieses Ziel zu erreichen. Es konnte indessen nicht in der Absicht dieser Arbeit liegen, diese Versuche auf Kosten eines so schwierig zu erhaltenden Materials noch weiter auszudehnen.

Das Kakodyl erleidet bei einer Temperatur von ungefähr 400° C. bis 500° C. eine neue Zersetzung, der ich, in der Hoffnung, näheren Aufschlufs über die Constitution desselben zu erhalten, eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet habe.

Erhitzt man dasselbe oder das obenerwähnte Gemenge seiner Zersetzungsproducte in einer gekrümmten Glocke über Queck-

silber, so zerfällt das Gas dieser Stoffe bei einer nicht sehr hoch über dem Kochpunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur in metallisches Arsenik und in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffverbindungen, ohne dafs sich eine Spur von Kohle abscheidet. Das auf diese Art erhaltene Gasgemenge verbrennt mit bunter leuchtender Flamme unter Absatz eines leichten Anflugs von Arsenik, der sich als ein kaum bemerkbarer Metallspiegel an das Glas anlegt. Eine Lösung von Kupfervitriol und salpetersaurem Quecksilberoxydul wirkt nicht auf dasselbe, selbst wenn man es Tage lang damit in Berührung läfst. Mit Chlor über Wasser gemischt, entzündet sich das Gas wie Phosphorwasserstoff, und verbrennt unter Absatz von Kohle mit einer feuerrothen Flamme.

Mit Sauerstoff gemengt, und durch den elektrischen Funken entzündet, explodirt es viel heftiger als Knallgas, und zertrümmert dabei gewöhnlich die Mefsröhren. Die eudiometrische Prüfung des bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Gases gab folgendes Resultat:

	I.		II.		berechnet.
Angewandtes Gasvolumen . . .	1,4	+	1,5	—	1,5
Verbrannter Sauerstoff	3,5	—	3,4	—	3,5
Gebildete Kohlensäure	2,0	—	2,0	—	2,0.

Diese Versuche entsprechen genau einer Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung mit einem Kohlenwasserstoff von der Formel $C_4 H_{12}$ übereinkommen würde, nämlich:

4 Vol. Kohlenstoffdampf
12 Vol. Wasserstoff

zu 6 Vol. verdichtet.

Ich war daher anfangs um so mehr versucht, bei dem Kakodyl eine ähnliche Zersetzung, wie bei dem Quecksilbercyanid vorauszusetzen, als das Verhalten dieses Gases gegen Chlor mit dem Verhalten keiner der Stoffe, aus denen dasselbe mög-

Digitized by Google

licher Weise hätte bestehen können, übereinstimmt. Allein die ungewöhnliche Verdichtung der Bestandtheile, welche doppelt so grofs seyn würde, als im Phosphorwasserstoff, Ammoniak und anderen aus entsprechenden Raumtheilen zusammengesetzten Gasen, schien wenig geeignet, diese Ansicht zu unterstützen. Ich habe daher die Untersuchung fortgesetzt, und gefunden, dafs die Entzündlichkeit mit Chlor von einer kleinen Menge Kakodyldampf herrührt, welcher sich nur sehr schwierig von dem Gemenge trennen läfst, und der zugleich Ursache des geringen Arsenikspiegels ist, welcher sich bei der Verbrennung des Gases mit Sauerstoffgas an den Wänden des Eudiometers absetzt. Die Natur dieses durch Erhitzen aus dem Kakodyl erhaltenen Gases ergiebt sich aus seinem Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure. Diese absorbirt fast genau $^1/_3$ desselben und hinterläfst ein geruchloses, mit nicht leuchtender blafsblauer Flamme verbrennendes Gas, welches im Dunkeln vom Chlor nicht verändert wird, im directem Sonnenlichte aber, genau wie es Melsens für das Grubengas aus essigsauren Salzen und Sümpfen gezeigt hat, zu einem ölartigen, kampherartig riechenden Körper ($C_2\ Cl_{12}$) unter gleichzeitiger Bildung kleiner, weifser, sternförmig gruppirter Krystalle condensirt wird.

Bei der eudiometrischen Analyse dieses rückständigen Gases ergab sich in der That, dafs es aus reinem Grubengas bestand. Ich fand:

Angewandtes Volumen	19,2
Verbrannter Sauerstoff	41,1
Gebildete Kohlensäure	20,8.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs der Kohlenwasserstoff $C_4\ H_{12}$ bei der Zersetzung des Kakodyls in höherer Temperatur nicht für sich abgeschieden werden kann, sondern unter diesen Umständen sogleich in 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. ölbildendes Gas zerfällt, nämlich:

Digitized by Google

$$C_4\ H_{12}\ As_2 \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_4 \\ C_2\ H_8 \\ As_2 \end{matrix} \right.$$

Die bei der Untersuchung des nicht mit Schwefelsäure behandelten Gasgemenges erhaltenen Resultate bestätigen diese Ansicht vollkommen, indem 1½ Vol. eines Gemenges, welches auf 1 Vol. ölbildendes Gas, 2 Vol. Grubengas enthält, in der That bei der Verbrennung mit 3½ Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlensäure erzeugen mufs. Während die Abwesenheit des Arsenikwasserstoffs und freien Wasserstoffs auf das Bestimmteste beweist, dafs das erstere nicht unter den constituirenden Elementen des Kakodyls zu suchen ist, läfst sich zugleich aus diesen Zersetzungserscheinungen der Schlufs ziehen, dafs das Radikal des Kakodyls, wenn es überhaupt ähnlich wie seine Verbindung, das Kakodyl, für sich bestehen kann, aufserordentlich unbeständig ist, und schon bei einer Temperatur zersetzt wird, welche weit unter der Glühhitze liegt.

Unter den Zersetzungsproducten des Kakodyls findet sich noch ein Stoff, dessen ich bereits mehrfach unter dem empirischen Namen Erytrarsin Erwähnung gethan habe, und den ich an dieser Stelle abhandeln zu müssen glaube, da derselbe ebenfalls in sehr naher Beziehung zu den eben abgehandelten Körpern steht.

19. Erytrarsin.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Stoff in gröfserer Menge willkührlich hervorzubringen. Es bildet sich als secundäres Produkt bei der Darstellung des Kakodylchlorürs, bald in gröfserer bald in geringerer Menge. Auch setzt es sich aus dem einmal unter Wasser destillirten Kakodyloxyd ab. Bei dem Hindurchleiten der Dämpfe von Kakodyl oder Kakodyloxyd durch schwach erhitzte Röhren, so wie bei der unvollkommenen Verbrennung dieser Stoffe, erzeugt er sich in gröfserer Menge, ist aber, auf diesem Wege erhalten, stets mit metallischem Arsenik verunrei-

Digitized by

nigt, von dem es sich nicht trennen läfst. Die zu den nachstehenden Versuchen benutzte Substanz war auf folgende Art erhalten:

Es wurden ungefähr 100 Grm. Kakodyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei sich unter Bildung von Kakodylchlorür ein ziegelrother flockiger Niederschlag absetzte, der nach dem Abdestilliren der Chlorverbindung in der Retorte zurückblieb. Der Niederschlag vereinigt sich während der Destillation zu dichteren Massen, die bei zunehmend dichterer Beschaffenheit dunkler werden, und dabei ungefähr dieselben Farbennüancen durchlaufen, welche das Eisenoxyd in fein zertheiltem und dichterem Aggregatzustande zeigt. Durch sechs bis achtmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol wird die Substanz völlig rein und chlorfrei erhalten. Es ist nicht nöthig, bei diesem Auskochen den Luftzutritt abzuhalten, und die Substanz im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen, um eine langsame Oxydation zu verhüten.

Auf diese Art bereitet, bildet das Erytrarsin eine in das Stahlblaue spielende, dunkelrothe, fast geruchlose Masse, die nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigt. Sie läfst sich leicht zu einem ziegelrothen Pulver zerreiben, das an der Luft nur langsam unter Aufnahme von Sauerstoff, und wie es scheint unter Bildung von arseniger Säure zersetzt wird, indem es sich mit einem weifsen Pulver bedeckt. Diese Zersetzung geht aber erst nach mehrwöchentlicher Berührung mit der Luft vor sich. Alkohol, Aether und Wasser lösen den Stoff nicht auf. Selbst ätzendes Kali ist ohne Einwirkung darauf. In concentrirter, nicht rauchender Salpetersäure dagegen ist er unter Zersetzung leicht auflöslich. Rothe, rauchende Säure bewirkt eine mit Feuererscheinung begleitete Oxydation. An der Luft erhitzt, verbrennt er ohne Rückstand mit einer fahlen Arsenikflamme. In einer Glasröhre erhitzt, stöfst er kakodylartig riechende Dämpfe aus, und setzt unter Zurücklassung von Kohle arsenige Säure und einen Arsenikring ab. Die ganze aus 100 Grm. des Oxyds er-

Digitized by Google

haltene Menge der Substanz betrug nur wenig über 0,5 Grm. Es ist mir daher aus Mangel an Material nicht möglich gewesen, mehr als eine Analyse anzustellen, der ich indessen Vertrauen zu schenken geneigt bin, da sie mit besonderer Umsicht, und unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln ausgeführt worden ist.

0,394 im luftleeren Raum getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1223 Kohlensäure und 0,074 Wasser. Der Arsenikgehalt wurde aus dem Inhalte des Verbrennungsrohres bestimmt. Derselbe wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und theilweise durch kohlensaures Natron gefällt. Die von der Fällung abfiltrirte Kupferoxydlösung war völlig arsenikfrei. Der Niederschlag in Salzsäure aufgelöst, gab mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gefällt, einen ebenfalls arsenikfreien Niederschlag. Die von diesem abfiltrirte kupferfreie Lösung lieferte, mit schwefliger Säure gekocht, und auf die gewöhnliche Art behandelt 0,7191 Schwefelarsenik, von dem 0,6333 mit Salpetersäure oxydirt 0,0528 Schwefel und 2,1566 schwefelsauren Baryt gaben. Ohne die Zweifel zu verkennen, welche die geringe Menge der zu dieser Analyse verwandten Substanz noch übrig lassen, halte ich doch die gefundenen Zahlen für hinlänglich genau, um daraus die empirische Formel für diese Substanz zu berechnen, nämlich:

				berechnet		gefunden
C_4	—	305,76	—	8,73	—	8,58
H_{12}	—	74,88	—	2,14	—	2,08
As_6	—	2820,24	—	80,56	—	81,56
O_3	—	300,00	—	8,57	—	7,78
		3500,88	—	100,00	—	100,00.

Der um ein Procent zu grofs gefundene Arsenikgehalt erklärt sich aus einer kleinen Menge Schwefelkupfer, die noch im Schwefelarsenik enthalten war, die indessen wegen ihres geringen Betrages nicht weiter bestimmt werden konnte. Das Atomgewicht dieses Stoffes habe ich, da er keine Verbindungen

Digitized by

eingeht, nicht auf directem Wege bestimmen können. Doch läfst sich mit Wahrscheinlichkeit aus den Verhältnissen, unter denen derselbe aus dem Kakodyl und Kakodyloxyd entsteht, folgern, dafs die angenommene Zahl die richtige ist. Ich habe nämlich gezeigt, dafs das Radikal der Kakodylverbindungen bei einer der Glühhitze nahe liegenden Temperatur in Arsenik, Grubengas und ölbildendes Gas zerfällt, welche Gase als Zersetzungsproducte des auf diesem Wege nicht isolirbaren Kohlenwasserstoffs $C_4 H_{12}$ angesehen werden können. Geht man von diesem Vorgange aus, so ergiebt sich, dafs 3 Atome Kakodyloxyd, indem sie 2 Atome $C_4 H_{12}$ verlieren, 1 Atom Erytrarsin zurücklassen müssen, nämlich:

$$\begin{array}{rl} 3 \text{ At. Kakodyloxyd} & = C_{12} H_{36} As_6 O_3 \\ - \ 2 \text{ At. } C_4 H_{12} & = C_8 H_{24} \quad = 4\,CH_4 + 4\,CH_2 \\ \hline & C_4 H_{12} As_6 O_3. \end{array}$$

Was die rationelle Constitution dieser Verbindung anbelangt, so lassen sich nur Vermuthungen darüber aufstellen. Wenn das Kakodyl in Verbindung mit Sauerstoff dieselbe Zersetzung bei höherer Temperatur erleidet, wie in unverbundenem Zustande, so liegt es am nächsten, das Erytrarsin als das Oxyd eines ternären Radikals zu betrachten, welches sich vom Kakodyl nur durch einen dreimal gröfsern Arsenikgehalt unterscheidet. Vielleicht gelingt es, dieses Radikal im isolirten Zustande unter den bei hoher Temperatur entstehenden Zersetzungsproducten des Kakodyls aufzufinden, die, wie ich gezeigt habe, sauerstofffreie Arsenikverbindungen enthalten, welche sich vom Kakodyl nur durch einen verschiedenen Gehalt an Arsenik unterscheiden. Eine in diesem Sinne unternommene Arbeit würde freilich mit wenig einladenden Schwierigkeiten und Gefahren verbunden seyn. Allein ich gestehe, dafs mich bei dem Interesse des Gegenstandes weniger diese Unbequemlichkeiten als der Reichthum des Stoffes, den die bisher noch nicht beschriebenen Kakodylverbin-

Digitized by Google

dungen der Untersuchung darbieten, für den Augenblick von dieser Untersuchung abgezogen hat.

Wenn wir zum Schlusse dieser Betrachtungen einen Rückblick auf die lange Reihe der Kakodylverbindungen werfen, so können wir darin den Grundtypus einer Zusammensetzung nicht verkennen, der sich bei den Aetherarten auf das Genaueste wiederholt. Die Abscheidung des Kakodyls, einer Substanz, die allen Anforderungen genügt, welche die Wissenschaft an die Theorie der organischen Radikale stellt, scheint daher den Schlüssel zur experimentellen Lösung einer Frage zu enthalten, welche für die organische Chemie von der höchsten Bedeutung ist, indem dadurch die Möglichkeit, auch die Radikale der Aetherarten aus ihren Verbindungen auf eine ähnliche Art abzutrennen, in Aussicht gestellt wird. Allein dieses Ziel dürfte keineswegs so nahe liegen, als man es nach dem Verhalten des Kakodyls erwarten sollte. Denn keine der organischen Chlorverbindungen, welche ich in dieser Beziehung geprüft habe, läfst sich bei ihrem Kochpunkte wie das Kakodylchlorür durch Metalle reduciren. Es ist indessen nicht unmöglich, dafs der Grund dieser abweichenden Erscheinung in dem geringen Temperaturintervall zu suchen ist, auf welchen unsere Versuche bei dem verhältnifsmäfsig niedrigen Kochpunkte dieser Stoffe, beschränkt sind. Auch das Kakodyl würde sich der Beobachtung entzogen haben, wenn der Kochpunkt seiner Chlorverbindung die Temperatur von 90° C., bei der die Reduction durch Metalle beginnt, nicht überstiege. Es wird daher von grofsem Interesse seyn, organische Chlorüre unter dem Drucke ihrer eigenen Dämpfe bei höheren Temperaturen der Einwirkung von Metallen zu unterwerfen. Dabei aber dürfen wir nicht vergessen, dafs sich das Gelingen dieser Versuche noch an Bedingungen knüpft, die nicht in der Hand des Beobachters liegen, indem die Leichtigkeit, mit der die Reduction des Chlorkakodyls erfolgt, offenbar mit auf der Löslichkeit des gebildeten Chlorürs im Kakodyl und der Ver-

Digitized by Google

wandtschaft der metallischen und organischen Chlorverbindung zu einander beruht. In wie weit diese Umstände bei der Abscheidung anderer Radikale in Betracht kommen, darüber kann nur die Erfahrung entscheiden. Vielleicht auch finden wir im Kakodyl selbst, welches durch seine energische Verwandtschaft zum Sauerstoff an das Kalium und die Rolle erinnert, welche dieser Stoff bei der Entdeckung der Erdmetalle gespielt hat, ein Mittel zur Isolirung der Aetherradikale zu gelangen. Ist auch, wie ich mich überzeugt habe, seine Verwandtschaft zum Chlor nicht hinreichend, dasselbe anderen organischen Verbindungen zu entziehen, so dürfen wir doch ein anderes Resultat von den entsprechenden Cyanverbindungen erwarten, da das Kakodyl an Verwandtschaft zum Cyan selbst das Quecksilber noch übertrifft.

Ueber die in der Butter enthaltenen Fette und fetten Säuren;

von *C. Bromeis.*

Nachdem uns die vielseitigen neuen Untersuchungen über die Constitution und Metamorphosen der Fette und fetten Säuren (deren Resultate sämmtlich in den letzten Bänden dieser Annalen mitgetheilt sind), erlaubt haben, einen tiefern Blick in das Wesen und den Zusammenhang dieser ebenso interessanten, als für den ganzen thierischen Organismus wichtigen Körper zu werfen, war es gewifs von höchstem Interesse, das Auftreten dieses oder jenes Fettes oder fetten Säure, auch in andern Theilen des thierischen Organismus als in dem abgelagerten Fette, z. B. in der ersten Ernährungsflüssigkeit der Säugethiere, in der Milch zu verfolgen.

Hat auch Chevreul bei seiner eben so umfangreichen, als classischen Untersuchung der Fette, die Butter nicht vergessen,

indem er versucht hat, die einzelnen Fette derselben darzustellen, sie durch kritisch scharfe physikalische Bestimmung andern, von ihm analytisch untersuchten, bekanntern Fetten anzureihen; so hat er sie doch nie der Analyse unterworfen, sondern sich meist mit der Feststellung ihres Schmelzpunkts begnügt. Reichte diefs für die damalige Zeit auch vollkommen hin, indem Chevreul damals einen grofsen Theil der jetzt als existirend bekannten fetten Säuren noch gar nicht kannte, so liegt bei vielen der jetzt gekannten fetten Säuren der Schmelzpunkt so nah, dafs er durchaus keinen hinreichenden Anhalt, zu ihrer Unterscheidung, mehr abgiebt. Vorzugsweise haben die in der Butter enthaltenen flüchtigen und in Wasser löslichen Säuren (Butter-, Capron- und Caprinsäure) Chevreul's Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Ja es gelang auch seiner Meisterhand schon damals, ungeachtet der ebenso schwierigen, als unvollkommenen Methode der Analyse, die Zusammensetzung dieser drei Säuren festzustellen.

Alles diefs veranlafste mich, den eigentlich fetten Theil der Butter einer genauen analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

Beabsichtigte ich auch, der physiologischen Bedeutung wegen, meine Untersuchung auf die Butter der Menschenmilch zu erstrecken, so wurde ich hieran, leider durch zu grofsen Mangel an Material, ganz gehindert, so dafs die *Kuhbutter* der einzige Gegenstand meiner letzten Untersuchung, deren Resultate den Inhalt vorliegender Abhandlung ausmachen, wurde.

Um die frische Maibutter, welche ich zur Untersuchung anwandte, von allen Beimischungen, besonders der noch eingeschlossenen Milch zu befreien, bediente ich mich eines Verfahrens, welches im Allgemeinen schon von Chevreul eingeschlagen war. Die Butter wurde nämlich bei ungefähr 80° C. geschmolzen, hierauf mit heifsem Wasser tüchtig umgeschüttelt; das sich bald wieder vom Fett abscheidende Wasser ist anfangs weifs wie Milch, doch durch stetes Erneuern des Wassers und wiederholtes Schütteln hat man bald jede Spur von Milch ent-

Digitized by

fernt, so dafs das neu zugegebene Wasser vollkommen klar bleibt. Nach dem Filtriren dieser so gereinigten Butter ist sie sehr klar und nur äufserst schwach gefärbt, indem das Wasser einen grofsen Theil des gelben Farbstoffes ausgezogen hatte.

Die erkaltete Butter wurde dann während acht Tagen, anfangs in einer Temperatur über 20° C. und später bei ungefähr 15° ruhig stehen gelassen, wobei der Talg der Butter (welcher wie aus der späteren Untersuchung hervorging, reines Margarin ist) in runden, weifsen, concentrisch gruppirten, festen Körnern herauskrystallirt, und nun durch Auspressen zwischen starker Leinwand mittelst einer hydraulischen Presse fast vollkommen von allem Oel getrennt werden kann. Nach abermaligem Schmelzen und längeren Stehen des so ausgepreſsten Talgs, gelang es, noch einen kleinen Theil Oel durch Pressen dem Talg zu entziehen.

Der so gewonnene Talg ist sehr brüchig, weifs, und schmilzt bei 36° C., in Alkohol löst er sich selbst im Sieden nur wenig, dagegen leicht in Aether; durch dreimaliges Umkrystallisiren in einem Gemenge von 2 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol, Auspressen und längerm Kochen mit Wasser ist der Talg absolut rein. Sein Schmelzpunkt hatte sich schon nach der zweiten Krystallisation constant auf 48° C. erhöht; vollkommen erkaltet ist er ganz fest, sehr spröde, aber ohne alle krystallinische Textur.

I. Margarinsäure.

Um nun die in dem Talg enthaltene feste Säure abzuscheiden, verseifte ich ihn mit Kalilauge, was sehr leicht von Statten ging, und zersetzte den recht verdünnten Seifenleim mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedene fette Säure sammelte sich bald auf der sauren Flüssigkeit an und erstarrte schon bei 40° C. zu einer festen Masse.

Ungeachtet das meiste Oel dem Talg durch Auspressen ent-

Digitized by Google

entzogen war, so verbreitete doch die noch zurückgebliebene kleine Menge des Butterfettes (Butter-, Capron- und Caprinsaures Glyceryloxyd) bei der Saponification einen solchen eckelhaften penetranten Geruch nach altem Käse oder faulem Schweifs, dafs erst durch viermaliges Auskochen mit frischem Wasser, in welchem die Butter-, Capron- und Caprinsäure löslich sind, dieser den ausgeschiedenen fetten Säuren zu entziehen war.

Um nun die feste Säure von jeder Spur Oelsäure zu befreien, wurde die ganze Masse in kochendem Alkohol aufgelöst und filtrirt; während des Erkaltens schied sich die feste Säure, ganz wie die Margarinsäure, in grofsen, perlmutterglänzenden Schuppen aus.

Um sicher zu seyn, dafs diese Masse nicht ein Gemenge mehrerer festen fetten Säuren sey, trennte ich sorgfältig das zuerst Auskrystallisirende von dem später sich Ausscheidenden und krystallisirte jeden Theil fünfmal in Alkohol und einmal in Aether auf die Art um, dafs ich von dem zuerst Ausgeschiedenen stets wieder das zuerst Auskrystallisirende, dagegen von der andern Menge das zuletzt Auskrystallisirende der weitern Reinigung unterwarf. Hierdurch erhielt ich zwei Massen, welche sowohl nach ihrem Aeufsern, wie nach ihrem Schmelzpunkt, der je nachdem die Säure gut mit Wasser ausgekocht und von allem Alkohol befreit war, zwischen 58 bis 60° C. schwankt, vollkommen identisch erschienen.

Der gröfsern Sicherheit wegen, stellte ich noch das Natronsalz dar, und behandelte es mit so viel absolutem Alkohol, dafs nur die Hälfte des Salzes nach längerem Sieden gelöst war. Da aber die aus dem gelösten wie ungelösten Theil des Salzes wieder abgeschiedene Säure in ihren physikalischen Eigenschaften ganz übereinstimmten, gewann ich die feste Ueberzeugung, es nicht mit einem Gemenge, sondern einer einfachen reinen Substanz zu thun zu haben, wefshalb dann auch die Butter keine,

Digitized by

wie es doch Chevreul vermuthet hatte, bei 70° C. schmelzende Stearinsäure enthält.

Möglicher Weise konnte aber durch die verschiedene Nahrung in den verschiedenen Jahreszeiten auch eine Verschiedenheit in der Butter selbst bedingt seyn, weshalb ich noch zwei andere Sorten Butter, so dafs alle drei von andern Jahreszeiten wie verschiedenen Quellen herrührten, in demselben Sinne untersuchte; doch stimmten alle drei in dem oben Angeführten vollkommen überein.

Die so aus verschiedenen Buttersorten erhaltene reine Säure, wie deren Verbindungen, gaben bei der Elementar-Analyse nachfolgende, gut übereinstimmende Resultate.

a) Wasserhaltige Säure. — I. 0,2630 der sechsmal umkrystallisirten Säure gaben bei der Verbrennung 0,7216 Kohlensäure und 0,2992 Wasser.

II. 0,2645 gaben 0,7307 Kohlensäure und 0,3025 Wasser.

III. 0,2622 „ 0,7205 „ „ 0,2933 „

IV. gaben 0,2840 der aus dem Barytsalz wieder abgeschiedenen Säure 0,7740 Kohlensäure und 0,3245 Wasser.

V. 0,3305 der aus chemisch reinem Talg abgeschiedenen Säure gaben 0,9117 Kohlensäure und 0,3723 Wasser.

VI. 0,4017 derselben Substanz gaben 1,1018 Kohlensäure und 0,4470 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff . . .	75,86	76,37	75,98	75,39	76,28	75,83
Wasserstoff . .	12,63	12,70	12,40	12,72	12,51	12,36
Sauerstoff . . .	11,51	10,93	11,62	11,89	11,21	11,80
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

b) Silbersalz. — 0,5243 Grm. des durch Zersetzung des Natronsalzes erhaltenen Silbersalzes gaben beim Glühen 0,1513 Silber.

Digitized by Google

Diefs entspricht in 100 Th.:

Säure	69,01
Silberoxyd	30,99
	100,00.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden erhalten von 0,3550 Salz, 0,6945 Kohlensäure und 0,2787 Wasser.

Diefs giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	54,09
Wasserstoff	8,72
Sauerstoff	6,20
Silberoxyd	30,99
	100,00.

Die hier untersuchte Säure stimmt also nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer procentischen und atomistischen Zusammensetzung mit der Margarinsäure vollkommen überein, indem keine Formel als nachfolgende, d. i. die der Margarinsäure, mit den angeführten Analysen so nahe stimmt, als: für das Hydrat:

34 At. Kohlenstoff . . .	2598,79	—	75,92
68 „ Wasserstoff . . .	424,30	—	12,39
4 „ Sauerstoff	400,00	—	11,69
1 At. Magarinsäurehydrat	3423,09	—	100,00.

für das Silbersalz:

34 At. Kohlenstoff	2598,8	—	54,57
66 „ Wasserstoff . . .	411,8	—	8,65
3 „ Sauerstoff	300,0	—	6,30
1 „ Silberoxyd	1451,6	—	30,48
	4762,2	—	100,00.

Beweist auch die grofse Uebereinstimmung dieser Zahlen untereinander, hinlänglich die Identität der festen Säure der Butter mit der Margarinsäure, so habe ich doch der gröfseren Sicherheit wegen, noch das Bleisalz, Barytsalz und den Aether

Digitized by Google

der fraglichen Säure dargestellt, und durch deren Elementar-Analyse folgende Resultate erhalten.

c) Bleisalz. — Dieses wurde ebenfalls durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds erhalten. Es ist ein blendend weifses, lockeres Pulver, welches eine ziemlich hohe Temperatur erträgt, ohne zersetzt zu werden; vor dem Verbrennen schmilzt es und bräunt sich. Um bei der Fällung die Bildung von basischen Salzen zu vermeiden, mufs man der alkoholischen Auflösung des Natronsalzes einige Tropfen Essigsäure vorher zusetzen.

I. 0,7113 des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,2140 Bleioxyd.

II. 0,9870 derselben Substanz gaben 0,2985 Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.		II.
Säure	69,90	—	69,60
Bleioxyd	30,10	—	30,40
	100,00	—	100,00.

Bei der Verbrennung dieses Salzes mit Kupferoxyd gaben:

I. 0,4772 Salz, 0,9330 Kohlensäure und 0,3754 Wasser.

II. 0,2837 „ 0,5630 „ „ 0,2305 „

Diefs giebt in 100 Th.:

	gefunden.			berechnet.
	I.		II.	
Kohlenstoff . . .	54,61	—	54,88	— 55,23
Wasserstoff	8,83	—	8,95	— 8,75
Sauerstoff.	6,11	—	5,72	— 6,38
Bleioxyd	30,45	—	30,45	— 29,64
	100,00	—	100,00	— 100,00.

d) Barytsalz. — Es wurde ganz auf dieselbe Weise wie das Bleisalz erhalten, auch ist es im Aeufsern diesem vollkommen gleich.

0,3812 des Salzes gaben beim Glühen 0,1109 kohlensauren Baryt. Dem entspricht in 100 Th.:

Digitized by Google

	gefunden.		berechnet.
Säure	77,42	—	77,57
Baryt	22,58	—	22,43
	100,09	—	100,00.

Durch die Analyse wurden von 0,5470 Salz, 1,1770 Kohlensäure und 0,4690 Wasser erhalten; welchen Zahlen folgende procentische Zusammensetzung entspricht:

	gefunden.		berechnet.
Kohlenstoff	61,39	—	60,91
Wasserstoff . . .	9,52	—	9,65
Sauerstoff	6,51	—	7,01
Baryt	22,58	—	22,43
	100,00	—	100,00.

e) Aether. — Gewifs würde ich mich nicht noch länger bei der Darstellung und Untersuchung des Aethers aufgehalten haben, wenn nicht eine zufällige Beobachtung mir ein Mittel an die Hand gegeben hätte, den Aether so rein zu erhalten, als es früher nie geglückt war, und einige andere Bemerkungen über seine früher nie bestätigte leichte und vollkommene Destillirbarkeit die Analyse desselben hätten wünschenswerth gemacht.

Ich stellte nämlich den Aether ebenfalls so dar, dafs ich 1 Theil der reinen Säure in 4 bis 5 Theilen absoluten Alkohol's auflöste und während diese Auflösung nur so stark erwärmt wurde, dafs eben alle Margarinsäure gelöst blieb, wurde ein anhaltender Strom trockenen salzsauren Gases so lange hineingeleitet, bis der gebildete Aether sich ausschied. Der so gebildete Aether wurde erst mit Wasser ausgekocht und dann zweimal mit lauwarmem wasserhaltigen Alkohol tüchtig umgeschüttelt, wobei sich zwar eine kleine Menge des Aethers, aber auch alle unvollständig ätherificirte Margarinsäure in dem Alkohol löst; hierauf mufs er dann noch zur gänzlichen Entfernung des Alkohols mit Wasser geschüttelt und gekocht werden.

Auf diese Weise gereinigt, ist der Aether vollkommen farb-

Digitized by Google

los, fast geruchlos, bei der gewöhnlichen Temperatur fest, schmilzt aber schon bei 21,5° C. und erstarrt krystallinisch. Löst man eine kleine Menge desselben in etwa 40° warmen wasserhaltigem Alkohol gänzlich auf, so dafs die Lösung nicht gesättigt ist und läfst diese dann in einer Temperatur von höchstens + 8° C. langsam erkalten, so scheidet sich der Aether nicht mehr wie früher in kleinen Kügelchen, sondern in schönen spiefsförmigen, grofsen, fast demantglänzenden Krystallen aus, die man selbst bei Vermeidung äufserer Wärme abfiltriren und auspressen kann, wo sie den Krystallen von frisch abfiltrirtem Cholesterin erstaunend ähnlich sind. Kocht man diese Krystalle zur Entfernung jeder Spur des Alkohols einige Zeit mit Wasser, so hat man ihn so rein, dafs er jetzt in Bezug auf die Destillation ganz andere Eigenschaften besitzt, indem er sich nicht mehr wie der auf die erste Methode bereitete bei der Destillation zersetzt, sondern sich leicht und vollkommen überdestilliren läfst; denn weder der Schmelzpunkt, noch die weiter unten angeführte procentische Zusammensetzung des Destillats haben eine Aenderung erfahren, und nur eine Beimengung von freier Margarinsäure beraubt ihn dieser Eigenschaft.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab der krystallisirte Aether folgende Zahlen:

I. 0,3575 Aether gaben 0,9950 Kohlensäure und 0,4107 Wasser.

II. 0,3480 Aether gaben 0,9645 Kohlensäure und 0,3960 Wasser.

III. 0,3990 Aether gaben 1,1090 Kohlensäure und 0,4630 Wasser.

Vom destillirten Aether gaben:

IV. 0,3232 Aether, 0,8980 Kohlensäure und 0,3753 Wasser.

Diese Zahlen stimmen, weiter berechnet, so vollkommen als nur möglich mit der Formel $C_{34}\ C_{66}\ O_3 + Ae\,O$ überein, denn dieser, wie obigen Zahlen entsprechen in 100 Th.:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV. destillirt.	berechnet.
Kohlenstoff	76,95 —	76,91 —	76,85 —	76,83 —	76,82
Wasserstoff	12,76 —	12,64 —	12,92 —	12,90 —	12,71
Sauerstoff	10,29 —	10,45 —	10,23 —	10,27 —	10,44
	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

Alle diese Resultate dienen ebenfalls dazu, die schon oben ausgesprochene Identität der Buttertalgsäure mit der in ebenso vielen vegetabilischen als animalischen Fetten, wie unter den Zersetzungsprodukten der Stearinsäure auftretenden Margarinsäure, noch weiter zu unterstützen und zu beweisen. Auch geben sie ein neues und wichtiges Beispiel über die so aufserordentliche Verbreitung dieser interessanten Säure, welches hoffen läfst, sie noch in und neben vielen andern Fetten der verschiedensten Organismen zu entdecken.

II. Butterölsäure.

Das durch Auspressen aus der Butter erhaltene Oel wurde mit Kalilauge zu einem klaren Seifenleim gekocht, dieser dann stark verdünnt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die sich abscheidende Oelsäure mufs dann, um sie von aller Butter-, Capron- und Caprinsäure zu befreien, mehrmals mit Wasser ausgekocht werden. — Da diese rohe Oelsäure immer noch Margarinsäure enthält, so bediente ich mich zu ihrer Reinigung desselben Verfahrens, welches Varrentrapp bei der Bereitung der Oelsäure aus Mandelöl, Ochsenfett u. s. w. angewandt hatte. Die Oelsäure wurde nämlich an Bleioxyd gebunden, das gebildete ölsaure Bleioxyd dann durch Aether, worin das margarinsaure Bleioxyd unlöslich ist, von der Margarinsäure getrennt und vom Bleioxyd mittelst Salzsäure abgeschieden. Der gröfseren Sicherheit wegen wurde diese ganze Operation noch einmal wiederholt.

Nach dem Auskochen mit Wasser ist die Säure vollkommen klar, aber ziemlich stark gelb gefärbt, wefshalb ich versuchte,

Digitized by Google

sie mittelst thierischer Kohle zu entfärben, welches aber nur dann gelingt, wenn man die Oelsäure in 10 bis 12 Theilen gewöhnlichen Alkohol's auflöst und längere Zeit mit einer hinreichenden Menge guter Blutkohle kocht. Auf diese Weise habe ich etwa eine halbe Unze absolut farbloser Oelsäure erhalten.

Die so mit aller Sorgfalt dargestellte Säure schien aber keineswegs rein zu seyn, indem jede neu bereitete Portion bei der Elementar-Analyse andere Resultate gab, und sogar ein und dieselbe Säure, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit im Wasserbad getrocknet war, variirte sehr in ihrer Zusammensetzung, welches mich für ihre Reinheit besorgt machte. Da eine kleine Menge Oelsäure längere Zeit getrocknet sich augengenscheinlich verdickt hatte, vermuthete ich, dafs der Oelsäure noch eine flüchtige Säure beigemengt sey, die ihre Beschaffenheit während des Trocknens durch ihre Verflüchtigung so verändert hatte.

Da aber bei einem zweiten Versuch die Oelsäure während des Trocknens anstatt leichter, schwerer geworden war, so konnte die Veränderung der Oelsäure nicht von der Verflüchtigung eines ihrer Bestandtheile, sondern nur von einer heftigen Sauerstoffabsorbtion herrühren. Diese Eigenschaft der Säure bestätigte sich noch dadurch, dafs der Kohlenstoffgehalt, wie die Elementar-Analyse zeigte, mit dem Alter und namentlich dem längern Trocknen der Säure deutlich abnahm, und dafs die Säure mit Sauerstoff in einer Absorbtionsröhre über Quecksilber abgeschlossen, während 14 Tagen bei einer Temperatur von 15° ihr 20faches Volum Sauerstoff absorbirte, ohne jedoch auch nur eine Spur Kohlensäure oder sichtlich Wasser gebildet zu haben.

Da in der Wärme die Sauerstoffabsorbtion viel heftiger war, so suchte ich jetzt bei der möglichst schnellen Darstellung der Oelsäure aus frischer Butter sorgfältig jede Erwärmung, wie den Zutritt der Luft zu vermeiden, wefshalb ich die Säure nicht mehr im Wasserbad, sondern nur durch längeres Stehen über geschmol-

Digitized by Google

zenem Chlorcalcium trocknete. Auf diese Weise gelang es endlich, die Oelsäure aus verschiedenen Buttersorten gleich rein zu erhalten, indem nun die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure mit der in den Salzen, wie mit der aus den Salzen wieder abgeschiedenen Säure vollkommen stimmte. Ihr specifisches Gewicht ist nach zwei Wägungen 0,904 und 0,905. Bei der Elementar-Analyse gaben:

a) wasserhaltige Säure. — I. 0,2980 Grm. Säure, 0,8020 Kohlensäure und 0,3210 Wasser.

II. 0,2685 Grm. Säure, 0,7218 Kohlensäure u. 0,2873 Wasser.

III. 0,2819 Grm. Säure, 0,7573 Kohlensäure und 0,2993 Wasser.

Von einer andern Darstellung gab die Säure, nachdem sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war:

IV. 0,2533 Grm. Säure, 0,6768 Kohlensäure und 0,2640 Wasser.

V. 0,2324 Grm. Säure, 0,6218 Kohlensäure und 0,2497 Wasser.

Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure gab mit Kupferoxyd verbrannt:

VI. 0,3400 Grm. Säure, 0,9230 Kohlensäure und 0,3600 Wasser.

Die aus zwei verschiedenen Barytsalzen wieder abgeschiedenen Säuren lieferten bei der Verbrennung folgende Zahlen:

VII. 0,1943 Grm. Säure, 0,5246 Kohlensäure und 0,2077 Wasser.

VIII. 0,2522 Grm. Säure, 0,6778 Kohlensäure und 0,2634 Wasser.

welchen Zahlen folgende procentische Zusammensetzung entspricht:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff .	74,41	74,34	74,29	73,87	73,97	75,06	74,63	74,32
Wasserstoff .	11,96	11,88	11,80	11,58	12,37	11,76	11,87	11,60
Sauerstoff .	13,63	13,78	13,91	14,55	13,66	13,15	13,50	14,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

b) Barytsalz. — Dieses erhält man sehr leicht, indem man entweder die schnell bereitete caustische Ammoniakseife mit Chlorbarium zersetzt, und den gebildeten Niederschlag so rasch wie möglich mit kaltem Wasser auswäscht, oder die alkoholische Auflösung des von allem kohlensauren Natron befreiten Natronsalzes mit Chlorbarium zersetzt. Der Niederschlag ist vollkommen weifs und sehr locker; in der Wärme backt er zusammen und schmilzt zu einer klaren gelblichen Masse, die nach dem völligen Trocknen und Erkalten sehr spröde und leicht zerreiblich ist, so dafs es in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem Barytsalz übereinstimmt, welches Varrentrapp aus der Oelsäure des Mandelöls, Ochsenfetts u. s. w. erhalten und untersucht hat.

Das aus drei ganz verschiedenen Portionen Oelsäure auf obigen Wegen erhaltene Barytsalz, gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 1,7203 Grm. des aus der Ammoniakseife erhaltenen Salzes gaben nach dem Glühen und Zersetzen mit Schwefelsäure 0,5773 schwefelsauren Baryt.

II. gaben 0,8277 Grm. eines ebenfalls durch Zersetzung der Ammoniakseife erhaltenen Salzes, 0,2847 schwefelsauren Baryt.

III. Das mittelst des Natronsalzes erhaltene Barytsalz gab in zwei Analysen: von 1,1138 Grm. Salz, 0,3741 schwefelsauren Baryt und

IV. von 0,7494 Grm. Salz, 0,2530 schwefelsauren Baryt.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Säure	77,92	77,43	77,91	77,85
Baryt	22,08	22,57	22,09	22,15
	100,00	100,00	100,00	100,00.

No. II. mit Kupferoxyd verbrannt, gab von 0,3372 Grm.

Digitized by Google

Salz, inclusive der von dem Baryt zurückgehaltenen Kohlensäure, 0,7273 Kohlensäure und 0,2787 Wasser.

No. IV. gab mit chromsauren Bleioxyd verbrannt von 0,3110 Grm. Salz, 0,6754 Kohlensäure und 0,2490 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	59,62	—	60,03
Wasserstoff . . .	9,18	—	8,89
Sauerstoff	8,63	—	8,93
Baryt	22,57	—	22,15
	100,00	—	100,00.

So sehr auch die hier angeführten Resultate untereinander stimmen, so wenig kommen sie doch mit der von Varrentrapp bei seiner Untersuchung über die Oelsäure erhaltenen überein. Varrentrapp entwickelte nämlich aus seinen zahlreichen Analysen für die Zusammensetzung der von ihm untersuchten Oelsäure die Formel C_{44} H_{78} O_4 + aq., welcher folgende procentische Zusammensetzung entspricht; für das Hydrat:

Kohlenstoff	77,10
Wasserstoff	11,44
Sauerstoff	11,46
	100,00.

für das Barytsalz:

Kohlenstoff	64,59
Wasserstoff	9,35
Sauerstoff	7,68
Baryt	18,38
	100,00.

Vergleicht man aber diese Zahlen mit den oben für die Butterölsäure angegebenen, so findet man namentlich im Kohlenstoffgehalt Unterschiede von 3 bis 4 pCt. und im Barytgehalt einstimmend über 4 pCt., also eine Differenz, welche jede denkbare Fehlergränze weit überschreitet. Liefs auch schon die

Digitized by

grofse Sauerstoffabsorbtion vermuthen, dafs die Oelsäure der Butter eine ganz andere, als die des Mandelöls, Olivenöls, Ochsenfettes sey, so machte es dieser grofse Unterschied in der Zusammensetzung zur Gewifsheit, und es bestätigen auch diese beiden Beispiele schon hinlänglich die schon früher von Chevreul und Liebig ausgesprochene Vermuthung, dafs nämlich: ebenso wie es verschiedene feste fette Säuren giebt, gewifs auch verschiedene flüssige, das sind Oelsäuren, existiren würden.

Berechnet man nun aus obigen mitgetheilten Resultaten für die Butterölsäure eine Formel, so findet man keine, die mit dieser so nah übereinstimmt, als folgende für das Hydrat:

			in 100 Th.:
34 At.	Kohlenstoff	2598,79	— 74,55
62 „	Wasserstoff	386,86	— 11,10
5 „	Sauerstoff	500,00	— 14,35
1 „	Butterölsäurehydrat = .	3485,65	— 100,00.

für das Barytsalz:

			in 100 Th.:
34 At.	Kohlenstoff	2598,79	— 60,01
60 „	Wasserstoff	374,39	— 8,64
4 „	Sauerstoff	400,00	— 9,25
1 „	Baryt	956,88	— 22,10
1 „	Butterölsaurer Baryt =	4330,06	— 100,00.

Hiernach ist also die Butterölsäure ebenfalls, wie die meisten der fetten Säuren, eine einbasische Säure, bei der in den Salzen ein Atom Wasser durch ein Atom Basis vertreten ist. Die Formel der freien Säure ist daher: $C_{34}\ H_{60}\ O_4 + H_2O$, während Varrentrapp für die von ihm untersuchte Oelsäure $C_{44}\ H_{78}\ O_4 + H_2O$ gefunden hat.

So sehr auch diese beiden Formeln auf den ersten Blick verschieden erscheinen, so zeigen sie doch bei näherer Betrachtung folgende Uebereinstimmung: Erstens enthalten sie abweichend von allen festen fetten Säuren im wasserfreien Zustand 4 Atome

Digitized by Google

Sauerstoff und zweitens ist das ebenfalls von den übrigen fetten Säuren abweichende Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff, bei beiden genau dasselbe, so dafs der Zusammensetzung nach ihr Hauptunterschied im Sauerstoffgehalt und namentlich im Atomgewicht liegt.

Dieser Umstand machte es besonders wünschenswerth auch noch andere Verbindungen dieser Oelsäure darzustellen und zu untersuchen.

Das Silbersalz darzustellen, gelang mir ebensowenig wie Varrentrapp, indem es nur schwer trocknete und hierbei sich schon, selbst unter der Luftpumpe, bräunte und zersetzte.

Das Bleisalz konnte ich ebenfalls wegen seiner klebenden Beschaffenheit nicht vollkommen auswaschen und rein erhalten, ebenso wenig das Kupfersalz, welches geschmolzen eine schöne durchsichtige, spangrüne stark klebende Masse bildet.

Auf diese Weise blieb mir nur noch das Natronsalz, der Aether und das Hydrat selbst, zur Untersuchung übrig.

e) Natronsalz. — Dieses stellte ich so dar, dafs ich eine Portion Oelsäure mit chemisch reinem kohlensauren Natron verseifte, die erkaltete feste Seife zwischen Leinwand stark auspresste und die Seife im Wasserbad vollkommen trocknete. Hierauf wurde sie gepulvert und in kochendem absoluten Alkohol aufgelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied das Natronsalz sich aber nicht wie das von Varrentrapp erhaltene krystallinisch aus, sondern die ganze Masse erstarrte, verdünnt oder concentrirt, wie gewöhnlicher Seifenspiritus stets zu einer dicken Gallerte. Diese alkoholische Lösung wurde nochmals eingedampft, getrocknet und wiederum in absolutem Alkohol gelöst, wobei die letzten Spuren kohlensauren Natrons ungelöst zurückblieben.

0,9537 Grm. des bei 100° C. getrockneten Natronsalzes gaben nach dem Glühen und Zersetzen mit Schwefelsäure 0,2387 schwefelsaures Natron = 10,96 pCt. Natron.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,3080 Grm. Salz, 0,7605 Kohlensäure und 0,2850 Wasser, addirt man aber die 0,0208 Grm. Kohlensäure, welche das in den 0,3080 Grm. Salz enthaltene Natron beim Glühen als kohlensaures Natron zurückhalten würde, zu der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäure, so erhält man 0,7813 Grm. Kohlensäure.

Diefs giebt in 100 Th.:

	1ter Fall.	2ter Fall.	berechnet.
Kohlenstoff	68,12	70,13	69,03
Wasserstoff	10,28	10,28	9,94
Sauerstoff	10,64	8,63	10,65
Natron	10,96	10,96	10,38
	100,00	100,00	100,00.

Bedenkt man aber, dafs das Natron beim Glühen mit Kupferoxyd eine Verbindung eingeht und dabei, wenn es mit Kohlensäure verbunden war, wie die Erfahrung gezeigt hat, etwas über ein Drittel seines Kohlensäuregehalts verliert, so ändert sich hierdurch obiger procentische Kohlenstoffgehalt von 70,1 auf 69,0 pCt., welches also so genau als möglich mit dem nebenstehenden berechneten Resultat übereinstimmt.

d) Aether. — Ganz auf dieselbe Weise erhalten und gereinigt, wie das margarinsaure Aethyloxyd, bildet er ein fast farbloses dünnflüssiges Liquidum ohne starken Geruch und Geschmack. Bei der Destillation wird er vollkommen zersetzt.

I. 0,3367 Grm. des nur über Chlorcalcium getrockneten Aethers gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9214 Kohlensäure und 0,3631 Wasser.

II. gaben 0,3297 Grm. eines aus einer neuen Portion Oelsäure dargestellten und in einem trocknen Wasserstoffgasstrom getrockneten Aethers, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, 0,8995 Kohlensäure und 0,3420 Wasser.

Diesen Resultaten, wie der Formel des Aethers: $C_{34} H_{60} O_4 + Ae O$, entsprechen folgende Zahlen:

Digitized by Google

		berechnet.	I.	II.
38 At.	Kohlenstoff	2904,5	75,62	75,68	75,43
70 „	Wasserstoff.	436,8	11,37	11,98	11,52
5 „	Sauerstoff	500,0	13,01	12,34	13,05
1 At. Butterölsaures Aethyloxyd =		3841,3	100,00	100,00	100,00.

e) Hydrat. — Da dieses bei der Elementar-Analyse im Vergleich mit dem in den Salzen gefundenen Wassergehalt, diesen etwas grofs gab, so vermuthete ich gleich, dafs das Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium nicht vollständig gelinge; möglicher Weise konnte aber auch die Oelsäure noch eine bestimmte Menge Wasser enthalten, das bei der Verbindung mit Basen, wie das Krystallwasser mancher Säuren, ebenfalls wie das Hydratwasser ausgeschieden werde; so unwahrscheinlich dieses auch war, suchte ich doch den Wassergehalt des Hydrats direct zu bestimmen.

Indem ich das Hydrat mit Bleioxyd, unter nachfolgenden Mafsregeln zusammenschmolz, gelang diefs so vollkommen, dafs wie die nachfolgenden Resultate zeigen, bei dieser Bestimmung nichts zu wünschen übrig bleibt.

In ein dünnes Reagenzröhrchen brachte ich etwa vier Grm. reines feingeriebenes Bleioxyd, erhitzte dann dieses in der Röhre fast bis zum Glühen, worauf ich es verschlossen erkalten liefs und nebst einem reinen Glasstäbchen wog, dann gab ich mittelst einer Pipette etwa einen halben Grm. Oelsäure hinzu und rührte diese mit dem Bleioxyd sorgfältig um, wog nun das Gläschen mit der Mischung und dem darin steckenden Stäbchen wieder, worauf ich den Inhalt über einer Spirituslampe vorsichtig erhitzte und zuweilen umrührte; sobald sich im obern Theil kein Wasser mehr ansetzte, erhitzte ich das ganze Röhrchen etwas, wodurch schon das meiste Wasser sich daraus verflüchtigte, und entfernte die letzten Spuren dadurch, dafs ich eine dünne Gasleitungsröhre einführte und Luft einige Sekunden durchzog. Vollkommen erkaltet wurde dann das Röhrchen abermals gewogen

Digitized by Google

und aus dem Verlust der Wassergehalt berechnet. Das Verschliefsen der Röhre nach dem Glühen des Bleioxyds ist, der hygroskopischen Beschaffenheit des fein zertheilten Bleioxyds wegen, besonders nöthig, ebenso das Umrühren des Bleioxyds mit der Oelsäure während des Erwärmens, da sonst das gebildete Pflaster oft Theile der Säure umschliefst und sie vor der Einwirkung des Bleioxyds schützt; wenigstens habe ich ohne diesen kleinen Kunstgriff nie übereinstimmende Resultate erhalten:

Auf diese Weise gaben nämlich:

I. 0,4977 Grm. Säure 0,0185 Wasser.
II. 0,6557 „ „ 0,0240 „
III. 0,6264 „ „ 0,0230 „

und von der zuvor in einen Strom von trockenem Wasserstoffgas getrockneten Säure gaben:

IV. 0,6305 Grm. Säure 0,0218 Wasser.
V. 0,6183 „ „ 0,0205 „

Der Formel $C_{34} H_{60} O_4 + H_2 O$, wie diesen Zahlen, entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

				getrocknet.		berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Säure . . .	96,27	96,34	96,33	96,55	96,69	96,79
Wasser . .	3,71	3,66	3,67	3,45	3,31	3,21
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese sehr übereinstimmenden Analysen zeigen also; dafs die zur Analyse angewandte Säure noch 0,5 pCt. Wasser enthielt, welche Menge gerade hinreicht, den kleinen bei der Elementar-Analyse erhaltenen Ueberschufs an Wasserstoff zu erklären.

Ebenso wie nach Vorhergehendem sich die Butterölsäure durch ihre Zusammensetzung von der von Varrentrapp untersuchten Oelsäure unterscheidet, so unterscheidet sie sich auch durch ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur.

Erhitzt man sie nämlich nur einige Grad über 100, so bräunt sie sich stark, entwickelt noch vor dem Sieden eine

Digitized by Google

reichliche Menge Kohlenwasserstoff, ein wenig Kohlensäure und Wasser, destillirt dann bei einer ungewöhnlich niedrigen Temperatur farblos, aber vollkommen zersetzt über, während in der Retorte eine kleine Menge Kohle zurückbleibt. Auch gelang es mir nicht, aus dem Destillat durch Auskochen mit Wasser, die für die andere Oelsäure so sehr charakteristische und so leicht krystallisirende Fettsäure zu erhalten. Selbst das mit dem Destillat gekochte Wasser zeigte andere Reaktionen als die der Fettsäure sind; denn gab es auch mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen starken Niederschlag, so erzeugte es mit neutralem salpetersauren Silberoxyd nur eine schwache Trübung und mit Chlorcalcium, wie essigsaurem Bleioxyd blieb es vollkommen klar, während die verdünnteste Lösung der Fettsäure mit genannten Reagenzien einen starken Niederschlag giebt. Diese Resultate waren bei drei wiederholten Versuchen dieselben.

Sollte sich die Nichtbildung der Fettsäure auch bei der Destillation gröfserer Quantitäten Butterölsäure, die mir im Augenblick nicht mehr zu Gebote stehen, bestätigen, so würde ihr Auftreten allerdings gleich entscheiden, mit welcher der beiden bis jetzt gekannten Oelsäuren man es zu thun hat, die Fettsäure aber, als allgemeines Reagenz auf Oelsäure, bedeutend verlieren.

Die im Vorhergehenden aus sämmtlichen analytischen Resultaten mit so grofser Uebereinstimmung entwickelte Zusammensetzung der Butterölsäure (C_{34} H_{66} O_4 + H_2 O) ist noch dadurch interessant, dafs sie der der Margarinsäure (C_{34} H_{66} O_3 + H_2 O) so nahe steht und sogar gleichen Kohlenstoffgehalt mit dieser theilt. Es scheint sogar nicht unmöglich, dafs erstere ein Zersetzungs- oder Oxydationsprodukt der mit ihr gleichzeitig auftretenden Margarinsäure sey, um so mehr, da wir viele ihrer Metamorphosen und sie selbst als eine höhere Oxydationsstufe der Stearinsäure kennen, die mit ihr ja ein und demselben Radikal angehört. Um obige Transformation zu bewirken, bedürfte es nur der Gegenwart von 4 Atomen Sauer-

Digitized by Google

stoff, wovon ein Atom in die Zusammensetzung der Margarinsäure eingehen und die übrigen drei Aequivalente Wasserstoff in ausgeschieden werdendes Wasser umwandeln müfsten.

Wenigstens erklärt die grofse Annäherung in der Zusammensetzung beider, gleichzeitig in der Butter auftretenden Säuren, die Möglichkeit, wie zwei Körper mit so verschiedenen physika'ischen Eigenschaften, aus ein und denselben Nahrungsmitteln, von ein und denselben Individuen, denselben Organen, in der nämlichen Flüssigkeit, also anscheinend unter denselben Bedingungen dicht nebeneinander gebildet werden können.

III. Buttersäure.

Beabsichtigte ich auch nicht, meine Untersuchung noch auf diese flüchtige und in der Butter in so geringer Menge enthaltene Säure zu erstrecken, so wurde ich doch durch nachfolgende Umstände hierzu doppelt aufgefordert. Chevreul, der diese Säure gleich bei ihrer Entdeckung einer näheren Prüfung, wie analytischen Untersuchung unterwarf, stellte zwar neben vielen Verbindungen der Säure auch das Hydrat derselben dar; ohne es jedoch einer Elementar-Analyse unterworfen zu haben, begnügte er sich damit die Säure in dem Zustand, wie sie im Bleisalz enthalten war, analysirt zu haben. Chevreul fand hierbei folgende procentische Zusammensetzung: 62,82 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff und 30,17 Sauerstoff.

Hiernach berechnete er für die Zusammensetzung der Buttersäure folgende Formel $C_8\ H_{11}\ O_3$.

Da nun nach unseren jetzigen Ansichten, eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome bei der Zusammensetzung eines Körpers nicht zulässig ist, so berechnet Berzelius aus den Chevreulschen Resultaten für die Buttersäure die Formel: $C_8\ H_{10}\ O_3$.

Diese Unsicherheit wurde später noch dadurch vermehrt, dafs Löwig in seiner Chemie der organischen Verbindungen die Zusammensetzung der Buttersäure zu $C_7\ H_{12}\ O_3$ angab.

Machte diefs Alles auch eine neue Analyse der Buttersäure

Digitized by Google

höchst wünschenswerth, so würde ich diese, mit einem andern Theil der Untersuchung noch beschäftigt, wegen der weitläufigen und schwierigen Darstellung der reinen Buttersäure, wohl kaum ausgeführt haben, wenn nicht Herr Professor Liebig die Güte gehabt hätte, mir eine kleine Menge ganz reinen buttersauren Baryt, welchen er Herrn Chevreul selbst verdankte, und der diesem bei der Originaluntersuchung der Buttersäure zur Analyse gedient hatte, mitzutheilen. War auch die Quantität zu gering, um die Säure daraus darzustellen, so reichte sie doch zur Bestimmung des Baryts, wie zu einer Elementar-Analyse vollkommen hin.

0,5083 des bei 100° C. getrockneten Salzes gab nach mehrmaligem Glühen 0,3235 kohlensauren Baryt, = 49,38 pCt. Baryt. Diese Menge stimmt genau mit der von Chevreul bei der Analyse eben desselben Salzes erhaltenen überein, er erhielt nämlich 49,37 pCt. Baryt.

Dasselbe Salz gab wohl getrocknet bei einer sorgfältig und möglichst genau ausgeführten Verbrennung mit Kupferoxyd von 0,3327 Grm., 0,3780 Kohlensäure (inclusive der vom Baryt zurückgehaltenen Kohlensäure) und 0,1200 Wasser.

Berechnet man hiernach die procentische Zusammensetzung des Barytsalzes und entwickelt nach dieser für die Constitution der Buttersäure eine Formel, so erhält man folgende, für das Hydrat:

8	At. Kohlenstoff	611,48	—	55,64
14	„ Wasserstoff	87,35	—	8,03
8	„ Sauerstoff	400,00	—	36,33
1	„ Buttersäurehydrat =	1098,83	—	100,00.

für das Barytsalz, dessen Formel ist $C_8 H_{12} O_3 + Ba O$:

			berechnet.		gefunden.		Chevreul.
8	At.	Kohlenstoff. . . .	611,48	— 31,46	— 31,34	}	
12	„	Wasserstoff . . .	74,87	— 3,86	— 3,98	}	50,63
3	„	Sauerstoff. . . .	300,00	— 15,43	— 15,30	}	
1	„	Baryt	956,88	— 49,25	— 49,38	—	49,37
1	„	buttersaurer Baryt =	1943,23	— 100,00	— 100,00.		

Digitized by

Die grofse Uebereinstimmung dieser Resultate mit der vollkommensten Ueberzeugung bei der Analyse jeden äufsern Einflufs, der auf den Wasserstoffgehalt erhöhend einwirken konnte, vermieden zu haben, läfst mich hoffen, dafs die hier angegebene Formel der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung der Buttersäure sey, um so mehr, da der von Chevreul erhaltene Wasserstoffgehalt sich viel näher an 12 Atome, als an 11 oder gar 10 Atome anschlofs.

Nicht uninteressant ist es, dafs hiernach die Zusammensetzung der Buttersäure genau mit der eines Oxydationsprodukts der Oelsäure, mit der Korksäure übereinstimmt und es erscheint hiernach sogar nicht unmöglich, dafs die Buttersäure ebenfalls der Einwirkung von Sauerstoff auf irgend eine fette Säure vielleicht eben der Butterölsäure ihre Entstehung verdanke.

Diese Hypothese wird noch dadurch unterstützt, dafs der Buttersäuregehalt in alter Butter bedeutender, als in ganz frischer ist und dafs die im Frühern erwähnte Oelsäure, welche ihr 20faches Volum Sauerstoff absorbirt, nachdem sie mit Alkohol und einer Spur Schwefelsäure erhitzt wurde, sehr deutlich den so charakteristischen Ananas-Geruch des buttersauren Aethyloxyds besafs, während diefs bei reiner, der Luft nicht ausgesetzt gewesener Oelsäure durchaus nicht der Fall war. Ist auch die Entscheidung dieser Frage weitern ausführlichern Versuchen vorbehalten, so kann man sich doch ein Bild schaffen, wie möglicher Weise die drei in der Butter enthaltenen flüchtigen Säuren aus der Buttterölsäure durch Einwirkung von Sauerstoff entstehen könnten:

4 At. Butterölsäure = . .	C_{136}	H_{240}	O_{16}
8 „ Buttersäure	C_{64}	H_{96}	O_{24}
3 „ Capronsäure . . .	C_{36}	H_{54}	O_9
2 „ Caprinsäure	C_{36}	H_{56}	O_6
	C_{136}	H_{206}	O_{39}.

Digitized by Google

Diese Summe entspricht also wieder 4 Atomen Butterölsäure weniger 34 Atome Wasserstoff und + 23 Atome Sauerstoff.

Um daher obige Zersetzung zu bewirken, bedürfte es der Aufnahme von 40 Atomen Sauerstoff, wovon 23 Atome in die Zusammensetzung eingehen, dagegen die andern 17 Atome, 17 Aequivalente Wasserstoff in Wasser verwandeln müfsten.

Die Analogie in der Zusammensetzung der Buttersäure und Korksäure läfst sich auch noch in ihren Verbindungen verfolgen, so habe ich z. B. bei der Untersuchung der Korksäure, ebenso wie Chevreul bei der Buttersäure, aufser einem neutralen Bleisalz noch ein zweifach basisches mit 81 pCt. Bleioxyd erhalten.

Sollte sich die Existenz des von Chevreul erhaltenen Doppelsalzes von buttersaurem Kalk und buttersauren Baryt, oder auch von andern Doppelsalzen ferner bestätigen, so würden die Korksäure und Buttersäure ihrer Zusammensetzung nach sich vielleicht noch dadurch unterscheiden, dafs die Korksäure eine einbasische, dagegen die Buttersäure eine zweibasische Säure sey.

Wegen der vielfachen Anwendung der Butter war es nicht uninteressant, das relative Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile der Butter annähernd zu bestimmen, wefshalb ich so gut als möglich nach dem Verseifen von zwei Pfund gereinigter Butter und Zersetzen der gebildeten Seife mittelst Schwefelsäure, die Oelsäure von der Margarinsäure durch heftiges Auspressen u. s. w. sorgfältig trennte und wog. Um nun auch die Menge der flüchtigen Säuren bestimmen zu können, destillirte ich die nach dem Verseifen und Zersetzen erhaltene saure Flüssigkeit, welche die flüchtige Butter-, Capron- und Caprinsäure gelöst enthielt, bis auf den letzten Rest ab. Das stark nach Buttersäure riechende Destillat digerirte ich mit kohlensaurem Baryt, filtrirte und dampfte es ein, wobei ich 22 Grm. Barytsalz = 11 Grm. Buttersäure = 1,1 pCt. erhielt.

Rechnet man, dafs wegen der aufserordentlichen Flüchtig-

keit der Buttersäure bei der Destillation eine kleine Menge verloren gegangen, so enthält frische Maibutter, da die in ihr enthaltenen fetten Säuren ebenfalls wie alle übrigen an Glyceryloxyd gebunden sind, in 100 Theilen ungefähr:

margarinsaures Glyceryloxyd	68
butterölsaures	30
butter-, capron- und caprinsaures . . .	2
	100.

Da nach vorhergehender Analyse keines der bis jetzt bekannten Fette, so viel Margarinsäure als die Butter enthält, so ist sie hierdurch, wie besonders durch den gänzlichen Mangel an Stearinsäure als Material zur Bereitung von reiner Margarinsäure ausgezeichnet.

Vorläufige Notiz über das Verhalten der fetten Säuren beim Zusammenschmelzen mit braunem Bleisuperoxyd;

von *Demselben.*

Da ich bei meiner Untersuchung der Butter eine grofse Menge reiner Margarinsäure erhalten hatte, so wollte ich nicht versäumen zu untersuchen, ob nicht Bleisuperoxyd eine ganz ähnliche Zersetzung wie die Salpetersäure, beim Schmelzen mit Margarinsäure, hervorbringe. Indem ich aber hierbei ganz andere Zersetzungserscheinungen beobachtete, beabsichtigte ich anfangs diese Zersetzung zum Gegenstand einer ausführlichen Arbeit zu machen, woran ich jedoch durch andere Umstände verhindert wurde, so dafs ich mich begnügen mufs, im Folgenden durch einige Resultate auf den vielleichtigen Werth dieser Zersetzung für die Theorie und den Zusammenhang der fetten Säuren aufmerksam zu machen.

Digitized by Google

Behandelt man nämlich bei einer Temperatur von ungefähr 120° C. Margarinsäure, Stearinsäure oder Oelsäure, unter stetem Umrühren, mit kleinen Mengen braunen Bleisuperoxyds, so beobachtet man nicht, wie bei den meisten übrigen organischen Körpern, eine reichliche Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w., sondern nur eine starke Entwickelung von Wasserdampf, während sich die anfangs braune Masse bald entfärbte und dick und zähe wurde. Da das entweichende Gas nur bei zu starkem Erhitzen, wobei ein Theil der angewandten Säure förmlich auf Kosten des Sauerstoffs des Bleisuperoxyds verbrannt wurde, aufser Luft nur kleine Mengen Kohlensäure, nie aber Sauerstoff enthielt, so glaubte ich, dafs der überschüssige Sauerstoff des Oxyds, bei der Vereinigung dieses mit der Säure, letzterer einen Theil ihres Wasserstoffs entzöge, wefshalb ich aus dem so mittelst Margarinsäure gebildeten Bleisalze durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure die Säure wieder abschied. Da sie jedoch etwas gelb gefärbt war, krystallisirte ich sie durch Auflösen in warmem Alkohol und langsames Erkalten um. Hierbei gab sie sich doch schon als einen ganz von der Margarinsäure verschiedenen Körper kund, indem sie sich nicht mehr in grofsen glänzenden Schuppen, sondern in kleinen runden Körnern ausschied, die nach dem Trocknen sich mehr erdig als fettig anfühlten. Mit Wasser ausgekocht, schmolz sie schon bei 54° C. und erstarrte hierauf krystallinisch.

Bei der Elementar-Analyse mit Kupferoxyd gaben:

I. von 0,2350 Grm. Säure, 0,6305 Kohlensäure u. 0,2630 Wasser.

II. 0,2980 Grm. derselben Substanz gaben 0,8172 Kohlensäure und 0,3390 Wasser.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	74,17	—	74,08
Wasserstoff . . .	12,43	—	12,64
Sauerstoff	13,40	—	13,28
	100,00	—	100,00.

Diese neue Säure enthält hiernach noch ganz denselben Wasserstoffgehalt, wie die angewandte Margarinsäure, weshalb, da bei der Einwirkung weder Kohlensäure noch Sauerstoff entwichen war, der überschüssige Sauerstoff des Bleisuperoxyds nur in die Zusammensetzung des neugebildeten Körpers eingegangen seyn konnte.

Ehe ich aber weitere Versuche damit anstellte, krystallisirte ich die Säure nochmals um, wobei das zuerst ausgeschiedene weniger durchsichtig, schuppiger und schwerer schmelzbar als nach der ersten Krystallisation war.

Von dieser Menge gaben von 0,1813 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt 0,4942 Kohlensäure und 0,2040 Wasser.

D. i. in 100 Th.:

Kohlenstoff	74,79
Wasserstoff	12,50
Sauerstoff	12,71
	100,00.

Da hierbei sich der Kohlenstoffgehalt bedeutend erhöht hatte, krystallisirte ich diese Säure noch zweimal um, wodurch ich wieder ganz reine Margarinsäure erhielt, indem sie sich in glänzenden Blättchen ausschied, bei 58° C. schmolz und bei der Analyse, wie aus Nachfolgendem ersichtlich, genau die Zusamsetzung der Margarinsäure zeigte.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben nämlich:

I. 0,2675 Grm. 0,7320 Kohlensäure und 0,3042 Wasser.

II. 0,2398 Grm. 0,6573 „ „ 0,2733 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		Die Margarinsäure enthält in 100 Th.:
Kohlenstoff	75,67	—	75,77	—	75,92
Wasserstoff	12,64	—	12,66	—	12,39
Sauerstoff	11,69	—	11,57	—	11,69
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Hiernach ist also ein Theil der Margarinsäure bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds unzersetzt geblieben, welches wahrscheinlich daher rührt, dafs sobald man eine hinreichende Menge Oxyd zugesetzt hat, die Masse so dick wird, dafs man sie nicht mehr umarbeiten kann, alle weitere Einwirkung des Oxyds auf die Säure aufhört, und durch stärkeres Erhitzen nur verbrennt.

Um daher diese neue Säure freier von beigemengter Margarinsäure zu erhalten, stellte ich auf die vorhin angegebene Weise eine neue Quantität mit der Abänderung dar, dafs ich das Bleisalz nach dem Erkalten pulverte, mit Alkohol auskochte, wobei ein grofser Theil unzersetzter Margarinsäure gelöst wurde, und die abgeschiedene Säure dann noch einmal der Einwirkung von braunem Bleisuperoxyde aussetzte und auch zum zweitenmal wie eben beschrieben, behandelte. Beim zweimaligen Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure sammelte ich jetzt nur das sich zuletzt Ausscheidende. Dieses zeigte nach dem Auskochen mit Wasser einen viel niedrigern Schmelzpunkt, nämlich 43° C.

Durch die Elementar-Analyse erhielt ich bei dieser von aller Margarinsäure möglichst befreiten Säure von 0,1368 Grm. 0,3629 Kohlensäure und 0,1532 Wasser, welchen Zahlen für 100 folgende entsprechen:

Kohlenstoff	73,39
Wasserstoff	12,44
Sauerstoff	14,17
	100,00.

So sehr die hier angeführten Analysen untereinander abweichen, so zeigen sie doch darin eine grofse Uebereinstimmung, dafs sie in dem Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff sämmtlich ganz genau übereinstimmen, nämlich für jedes Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff, wie es in dem Radikal der Stearinsäure und Margarinsäure enthalten ist, anzeigen.

Es hatte sich also nur der Sauerstoffgehalt erhöhet, wodurch nothwendig auch, da weder Kohlensäure noch Kohlenwasserstoff

Digitized by

bei der Zersetzung ausgeschieden waren, das Atomgewicht der neuen Säure im Vergleich zu dem der angewandten Margarinsäure sich erhöht haben mufste.

Um diefs zu erfahren, stellte ich mir mittelst des Natronsalzes das Silber-, und Bleisalz dar.

Von ersterm gaben beim Glühen 0,5661 Grm. Salz 0,1530 Silber = 29,02 pCt. Silberoxyd, während das margarinsäure Silberoxyd 30,48 pCt, Silberoxyd enthält.

0,5724 Grm. des Bleisalzes gaben 0,1644 Bleioxyd = 28,72 pCt., dagegen enthält das margarinsaure Bleioxyd 29,64 pCt. Bleioxyd.

Beide Salze enthalten also übereinstimmend weniger Basis als die entsprechenden margarinsauren Verbindungen, wefshalb auch die mit ihnen verbunden gewesene Säure ein höheres Atomgewicht als die Margarinsäure hat.

Die Analyse des Silbersalzes ging wegen einer schlechten Verbrennungsröhre verloren. Das Bleisalz gab mit Kupferoxyd verbrannt:

von 0,5657 Grm. Salz 1,1177 Kohlensäure und 0,4440 Wasser.

Diefs giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	54,62
Wasserstoff	8,72
Sauerstoff	7,94
Bleioxyd	28,72
	100,00.

Versucht man aus diesen Analysen, wie aus der zuletzt für die wasserhaltige Säure angeführte, eine Formel für die Zusammensetzung der hier untersuchten oxydirten Margarinsäure zu entwickeln, so findet man nur folgende:

$C_{34}\ H_{66}\ O_4 + H_2\ O$ oder Margaryl $= C_{34}\ H_{66} + 4\ O$.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Hydrats, dessen Formel die eben angegebene ist:

			berechnet.	gefunden.
34 At.	Kohlenstoff	2598,8	— 73,77	— 73,39
68 „	Wasserstoff	424,3	— 12,04	— 12,44
5 „	Sauerstoff	500,0	— 14,19	— 14,17
1 „	wasserhaltige Säure =	3523,1	— 100,00	— 100,00.

Für das Bleisalz, dessen Formel ist:

$$C_{34}\ H_{66}\ O_4 + Pb\ O.$$

			berechnet.	gefunden.
34 At.	Kohlenstoff	2598,8	— 54,09	— 54,62
66 „	Wasserstoff	411,8	— 8,57	— 8,72
4 „	Sauerstoff	400,0	— 8,31	— 7,94
1 „	Bleioxyd	1394,5	— 29,03	— 28,72
1 „	Bleisalz = ...	4805,1	— 100,00	— 100,00.

Ungeachtet diese wenigen Zahlen gut miteinander stimmen, so geben sie für obige Formel doch noch keine hinreichende Bürgschaft, indem die zur Untersuchung angewandte Säure nicht vollkommen frei von Margarinsäure seyn konnte, welches aber für obige Zusammensetzung ihres hohen Atomgewichtes wegen doppelt gefährlich war.

Ist daher auch spätern Versuchen vorbehalten, zu bestätigen, ob angegebene Formel der wahre Ausdruck für die durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Margarinsäure oder Stearinsäure entstehende neue fette Säure sey, oder ob sie auf 2 R ($C_{34}\ H_{66}$) vielleicht wie die Uebermangansäure oder Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff oder gar auf 1 R. 5 Atome Sauerstoff enthalte, so beweisen obige Resultate doch hinlänglich die Existenz einer noch höheren Oxydationsstufe des Margaryls, als die, welche die Margarinsäure ist.

Hierdurch würden wir dann schon 3 fette Säuren kennen, die mit Gewifsheit ein und demselben Radikal angehörten, indem wir beliebig eine in die andere verwandeln könnten.

Auch auf die Oelsäuren, wie andere fette Säuren scheint das Bleisuperoxyd ähnlich oxydirend zu wirken und es gelingt

Digitized by Google

vielleicht auf obige Weise, aus diesen Zersetzungsproducte zu erhalten, die der Zusammensetzung nach, mit der ursprünglich angewandten Säure in einem sehr nahen und innigen Zusammenhang stehen; wenn sie nicht gar nur verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radikals seyn sollten. Dieses würde dann nicht wenig dazu beitragen, noch mehr Licht über die Theorie der für den ganzen Organismus so wichtigen fetten Säuren zu verbreiten.

Topographische Notizen zur Beschreibung des Geilnauer Mineralbrunnens;

von *E. Raht* in Holzappel.

Der Geilnauer Mineralbrunnen entspringt an dem rechten Ufer der Lahn in kurzer Entfernung oberhalb des Dorfes Geilnau in der Herrschaft Schaumburg. Von der Stadt Diez liegt er 1½ Stunde thalabwärts und führt von da eine gut gehaltene Strafse unterhalb des Schlosses Schaumburg vorbei, über das romantisch an einer Burgruine gelegene Dorf Balduinstein, weiter längs der von schroffen bewaldeten Gehängen eingeengten, nur von schmalen Wiesengründen umgebenen Lahn, bis zum Brunnen; doch ist dieser Weg, weil eine Furt der Lahn passirt werden mufs, nur bei kleinem Wasserstande fahrbar. Sonst mufs man, wenn man nicht vorzieht, den kürzern und einladenden Weg von Balduinstein aus zu Fufs zu machen, den nicht bedeutenden Umweg über das, durch das in seiner Nähe befindliche Blei- und Silberbergwerk bekannte, Städtchen Holzappel wählen, welches an der Strafse, die von Diez nach Nassau, Ems und Coblenz führt, gelegen ist. Von da gelangt man auf einer stets fahrbaren Strafse zu dem Brunnen. Allen thalaufwärts von den letztgenannten Städten Reisenden ist der Weg über Holzappel der alleinige zum

Besuche des Geilnauer Brunnens. Jeder Naturfreund wird übrigens für die mit der Reise in der gebirgigern Gegend verbundenen Beschwerden dieser in einzelnen Theilen ebenso wildromantischen als lieblichen Landschaft, die vollkommenste Befriedigung finden, welche durch die eigenthümliche Gestaltung dieser Partien für den aufmerksamen Beobachter um so mehr erhöht wird. Die schiffbare Lahn bietet aufser den angeführten einen immer offenen Weg und zur Beförderung der Versendung des Mineralwassers die erwünschteste Gelegenheit. Unmittelbar bei dem Brunnen ist ein freundliches geräumiges Wohngebäude nebst den Magazinen zur Aufbewahrung der zu versendenden Wasser erbaut, damit diese keinem Temperaturwechsel ausgesetzt sind, der immer bei Aufbewahrung der Mineralwasser möglichst vermieden werden mufs. Der Brunnen selbst ist dicht am Ufer der Lahn und tiefer als der Spiegel derselben beim niedrigsten Stande gefafst, von einer starken hohen Trafsmauerung umgeben, die ihn vor dem Eindringen fremder Wasser schützt. Eine steinerne Treppe führt zu demselben herab.

Bei der sorgfältigen Fassung ist ein als besonders gehaltreich angesehener Theil der Quelle allein berücksichtigt, wefshalb auch die aus derselben ausfliefsende Wassermenge nicht sehr bedeutend ist, denn man kann sie nur auf etwa 70 Krüge in der Stunde schätzen.

Geognostische Skizze der Umgebung des Geilnauer Mineralbrunnens*);

von *Demselben.*

Das Gestein, aus welchem die Geilnauer Mineralquelle hervorkommt, zugleich das verbreitetste in eine weit ausgedehnte

*) Die von Herrn Bergsekretär Raht auf meinen Wunsch verfafste geognostische Beschreibung der Umgebungen Geilnau's stützt sich

Entfernung, ist Thon- und Grauwackenschiefer, dasselbe welches die Hauptmasse des rheinischen Schiefergebirges constituirt und unter dieser Benennung durch viele geognostische Beschreibungen bekannt ist.

Es besteht aus einem mehr oder minder dünnblättrigen Thonschiefer von graublauer, bei der Verwitterung gelblich werdender Farbe, in öfterem Wechsel mit dem mehr in Platten brechenden Grauwackenschiefer, der die Beschaffenheit eines quarzreichen Sandsteines hat und auf den Schichtungsablösungen mit Glimmerblättchen besäet ist, die auch dem Thonschiefer als regelloser Gemengtheil nie ganz fehlen. Das Lahnthal ist hier einer Spalte zu vergleichen, die gegen 500 bis 600 Fufs in das umliegende flachhügliche Terrain eingerissen ist und es behält diesen Character bis zu seiner Mündung in das Rheinthal unter gleichbleibenden Gebirgsverhältnissen bei, indem es im Ganzen die constant in hora 4 bis 5 streichenden und durchschnittlich 45 Grad in Süd einfallenden Gesteinsschichten spitzwinklich aus dem Hängenden ins Liegende, jedoch in manigfachen Windungen — stellenweise ebensowohl in entgegengesetzter Richtung — durchsetzt.

Der Geilnauer Mineralbrunnen ist in dem bezeichneten Gesteine ganz in der Sohle des Lahnthals und tiefer als die Lahn selbst gefafst, gegen deren Eindringen er zum Theil durch die Schichtung selbst zum Theil durch eine Trafsmauerung geschützt ist.

Obgleich die Nebenwasser aufser aller Communication mit der Fassung der Quelle gesetzt sind, so glaubt man doch die Bemerkung gemacht zu haben, dafs zu Fluthzeiten namentlich im Frühjahr, wo diese länger anhält, das Mineralwasser kräfti-

---

auf eine sehr genaue und gründliche Bekanntschaft mit dieser Gegend, sie zeigt von einer tiefen Einsicht in die dortigen Gebirgsverhältnisse und die von ihm ausgesprochenen Ansichten dürften für das geognostische Publikum von Interesse seyn. J. L.

Digitized by Google

ger sey und wählt daher diese Zeit vorzugsweise zum Füllen, natürlich auch aus dem Grund, weil alsdann der meiste Abgang für die Kurzeit im Sommer stattfindet. Man erklärt sich die stärkere Beschaffenheit des Wassers dadurch, dafs dieses alsdann unter einem höheren Druck stehe und daher die Kohlensäure fester gebunden enthalte; viel mag indessen auch der geringe Temperaturunterschied der äufseren Luft und der Quelle beitragen. Ebenso sind sowohl beim Aufbewahren als Transport der Mineralwasser grofse Temperaturdifferenzen zu vermeiden.

Da fast alle Säuerlinge des Herzogthums in verschiedenen Lagen des Schiefergebirges entspringen, so ist bei der grofsen Ausdehnung dieser Schichten, die zugleich ein tiefes Niedersetzen derselben unterstellen läfst, wohl kaum daran zu zweifeln, dafs diese nicht von Einflufs auf ihre Entstehung und ihren Gehalt seyn sollte, wenn auch als eigentliche Ursache derselben nach Bischoff — Chemische Zergliederung des Geilnauer, Fachinger und Selterser Mineralwasser Bonn 1826. — vulkanische Bildungen angesehen werden, die ringsum in der Gegend verbreitet sind, und denen auch an vielen andern Orten Züge von Gasquellen und Säuerlingen folgen, in welchen sich einer von Vielen angenommenen Ansicht nach, die fortdauernde Wirksamkeit von vulkanischen Kräften ausspricht. Um in Beziehung der Gebirgsverhältnisse zu den Mineralquellen keiner Meinung vorzugreifen, sollen die geognostischen Verhältnisse des Herzogthums im Allgemeinen angeführt und das locale Auftreten der verschiedenen Bildungen in der Nähe des Geilnauer Mineralbrunnens insbesondere näher geschildert werden. Im Uebrigen wird für die specielleren petrographischen Angaben und die Lage der Mineralquellen auf das ausführliche Werk Stiffts — die geognostische Beschreibung des Herzogthums Nassau — verwiesen.

Die Schiefergebilde innerhalb der Grenzen des Herzogthums, die man sonst unter dem Namen der Grauwackenbildung zusammengefafst findet, können nach den bis jetzt gemachten Beob-

achtungen in drei Ablagerungen verschiedener Zeitperioden zerfällt werden und zwar von der ältesten anfangend:

1) *Die Formation des Taunus,* welche den ganzen Rücken des Taunus aus der Gegend von Usingen in südwestlicher Richtung bis an den Rhein einnimmt, aufserdem aber in isolirten Partien im Gebiete des übrigen Schiefergebirges auftritt. Die dieses Gebilde zusammensetzenden Gesteine sind: ein quarziger Sandstein, der durch Glimmer und Talkblättchen öfter schiefrige und flasrige Textur annimmt, talkige und chloritische Schiefer und selten reiner Thonschiefer, sämmtlich ohne alle Versteinerungen.

2) *Die Thon- und Grauwackenschieferformation* mit den früher bezeichneten Gesteinen und einzelnen versteinerungsreichen Schichten, wodurch sie als in die Reihe der silurischen Bildungen gehörig characterisirt ist, dehnt sich nördlich von der Taunusgruppe über das ganze Herzogthum und weiter über dessen Gränzen aus.

3) *Die Schalsteinbildung* bestehend aus Schalstein (einem kalkreichen Chloritschiefer), mächtigen Lagen von Kalkstein und Dolomit, Kieselschiefer, Alaunschiefer und verschiedenen Varietäten Thonschiefer von geringerer Consistenz, als die Schiefer der nächst vorhergehenden Formation. Sie gehört nach ihren vielfältigen Versteinerungen, namentlich im Kalksteine und den Rotheisensteinlagerstätten dem Devonsysteme an, und erscheint muldenförmig auf die vorhergenannte Bildung aufgelagert, da sie sich westlich nicht bis zum Rheine ausdehnt, im östlichen und nordöstlichen Theile des Landes aber sehr ausgebreitet ist. In dieser Richtung kommt dieselbe mit Unterbrechungen, ebenfalls Rotheisensteinlagerstätten führend, im Waldeckischen und auf dem Harze mit unwesentlichen Abänderungen vor.

Diese Eintheilung, welche sowohl durch die gegenseitige Lagerung, als durch die Gesteinsmerkmale und Petrefactenführung strenge genug bezeichnet wird, ist schon im Stifft'schen Werke

Digitized by Google

mit einigen Modificationen ausgeführt, doch gewinnt sie erst in neuerer Zeit durch die Untersuchungen Murchisons und Sedgwick's die verdiente Aufmerksamkeit und erhöhtes geologisches Interesse. Die Sammlung und Beobachtung der Petrefacten, welche seit einiger Zeit mit vielem Eifer betrieben wird, mufs nach und nach zu immer sicherern Resultaten führen, und es kann sich nicht fehlen, dafs viele Stellen im Nassauischen, die sich durch Reichthum und gute Erhaltung dieser vorweltlichen Vorkommnisse auszeichnen, ein Hauptanhalten für die Lagerungsverhältnisse des Uebergangsgebirges abgeben werden.

Die in den angeführten Formationen vorkommenden abnormen Gesteine sind folgende:

1) Für die Taunushebung bezeichnend, mächtige *Quarzfelsmassen,* welche vom höchsten Rücken die übrigen Schichten nach beiden Seiten gangartig durchbrechen und sich öfters in stundenlanger Fortsetzung in das Umliegende überragenden Felsen verfolgen lassen. In der Thonschiefer- und Schalsteinformation kommen Quarzgänge von geringer Mächtigkeit vor, sie zeichnen sich jedoch theilweise durch weites Fortsetzen und Erzführung aus. Das auffallendste bekannte Beispiel dieser Art bietet der ganz in der Nähe aufsetzende quarzreiche Holzappeler Blei- und Silbererzgang, der durch Bergbau unmittelbar fast eine Meile weit westlich verfolgt ist, wahrscheinlich aber bis über den Rhein anhält, wo in derselben Richtung und unter denselben Verhältnissen das Werlauer Werk und mehrere Meilen weiter noch andere Grubenbaue darauf bestehen.

2) *Diorit* in verschiedenen Abänderungen kommt selten im Thonschiefer, sehr verbreitet aber im Schalsteingebiete vor. In ausgezeichneteren Varietäten kann man ausgeschiedene Krystalle von Hornblende und Feldspath in einer Grundmasse derselben Mineralien unterscheiden. Häufig jedoch zeigt er sich von erdiger Beschaffenheit, durch Aufnahme von Chlorit und Kalk als

Digitized by Google

Grünstein- und Schalstein-Mandelstein ganz in den Schalstein übergehend.

3) *Feldsteinporphyr* ein beschränkteres Vorkommen, das sich in isolirten Partien nur auf das Amt Diez hauptsächlich bei dieser Stadt und einige Stunden westlich ausdehnt. Es besteht dieses Gestein aus einer braunrothen Feldspathmasse mit ausgeschiedenen Feldspathkrystallen und durchsetzt sowohl das Grauwacken- und Thonschiefergebirge, als den Schalstein und Grünstein. Will man überhaupt auf die übrigen Gesteinsschichten Rücksicht nehmen, so könnte man vier verschiedene Porphyrlagen unterscheiden und zwar vom Liegenden aus die Kuppe bei Hambach, sodann die von Heisterbach und Altendiez, ferner die in Diez anstehende Masse, welche sich westlich über Fachingen und Balduinstein bis Steinsberg verfolgen läfst, und die Hangendste bei Oberneifsen. Leopold von Buch hat dieses Gestein bei einem Besuche der hiesigen Gegend für Melaphyr angesprochen — ausgeschiedener Augit ist aber in demselben nicht bemerkbar — und bringt derselbe die in der Umgebung dieser Gesteinsart gewöhnlich vorkommenden Dolomite nach seiner bekannten Theorie damit in Verbindung. Indefs ist der Dolomit im Nassauischen ziemlich verbreitet, mit dem Kalkstein vorkommend und scheint an manchen Stellen nur das Ausgehende zu bilden. Am mächtigsten entwickelt ist er jedoch, wie auch der Porphyr, bei Diez und findet er sich gleichfalls sehr ausgezeichnet unweit Oberneifsen an verschiedenen Stellen, namentlich bei der Burg Hohenfels, wo er sich in grofsen Flächen nach der Form des Bitterspathes spaltet und öfters in stengelichen Absonderungen vorkommt.

4) *Basalt* durchbricht als ein neues vulkanisches Gestein alle bisher genannten Gebirgsarten. Er bildet auf dem Westerwalde ein Plateau von bedeutender Ausdehnung und ist sonst in einzelnen Kuppen über das ganze Land zerstreut. Ebenso kommen, doch nur auf wenigere Punkte, namentlich in den Aem-

Digitized by Google

tern Montabauer und Selters, beschränkt *Trachyt* und *Phonolith* vor.

Die Hebung des nassauischen Schiefergebirges erfolgte schon so frühzeitig, dafs es von keiner anderen secundären Gebirgsbildung überlagert wird, dagegen finden wir einige Ablagerungen späterer Bildungsperioden in ziemlicher Ausdehnung.

Die eine, welche aus theils losen, theils durch Brauneisenstein zu einem Conglomerat verbundenen Quarzgeschieben von verschiedener oft bedeutender Gröfse, ferner aus Sand- und Thonschiefer verschiedener Färbung besteht, überdiefs besonders wo sie den Kalk und Dolomit überlagert, durch bauwürdige Lager von Brauneisenstein und Mangan ausgezeichnet ist, schliefst sich, wie die Braunkohlenformation des Westerwaldes der Tegelformation des Mainz-Wiesbadener Beckens an. Bemerkenswerth ist das Auftreten dieser *Thon-* und *Gerölleformation* bis in die bedeutendsten Höhen der hiesigen Gegend. Ihr Material werden sie zum gröfsten Theil dem Quarzgesteine des Taunus verdanken.

Die zweite einer späteren Zeitperiode angehörige Bildung ist der *Löfs*. Diese im Rheinthal so verbreitete Diluvialablagerung dehnt sich auch über das ganze Lahnthal und dessen Seitenthäler aus und ist namentlich, wo dieselben sich erweitern, mächtig entwickelt. Es finden sich in demselben bezeichnende Löfsschnecken, an manchen Orten in Menge, auch sind öfters Reste von Elephas primigenius vorgekommen. Der Löfs erreicht eine Höhe von 300 bis 400 Fufs über dem Lahnspiegel.

Von fast sämmtlichen genannten Gebirgsbildungen bietet die nähere Umgebung des Geilnauer Mineralbrunnens ein gutes Bild und soll hier das locale Auftreten und die Art der Ablagerung noch kurz bezeichnet werden.

Das Grauwacken- und Thonschiefergebirge, in welchem die Quelle in der Tiefe des Lahnthals entspringt, dehnt sich im Streichen nach beiden Richtungen auf längere Erstreckung aus, besonders gegen Westen, wo es mit den rheinischen Schiefern

in ununterbrochenem Zusammenhange steht. In Osten wird es in einer Stunde Entfernung unweit Diez durch jüngere zum Schalsteingebirge gehörige Schichten überlagert. In nördlicher Richtung, also der Schichtung nach ins Liegende, erstreckt sich das Thonschiefergebirge weit über die Landesgrenze und ist hier öfter durch einzelne Partien vulkanischer Gesteine und durch das grofse Basaltplateau des Westerwaldes unterbrochen. Der Rücken des unmittelbar von dem Geilnauer Mineralbrunnen sich erhebenden s. g. Mühlenbergs ist von Basalt eingenommen, und ist diefs Vorkommen besonders noch bemerkenswerth durch den mannigfachen Wechsel von dichten und blasigen Basalten, theilweise dem Mendigerstein ähnlichen Gesteinen und basaltischen Tuffen. Auch südlich der Lahn kommen in der Nähe mehrere Basaltkuppen vor, bei Gutenacker, Biebrich, der Schlofsberg von Schaumburg, unweit des Fachingerbrunnen etc. Etwa eine halbe Stunde nördlich von Geilnau, dem Mühlenberge sich anschliefsend, ist die Spitze des bedeutendsten Berges der hiesigen Gegend, der Höchst genannt, der aus einer sandsteinartigen quarz- und glimmerreichen Grauwacke besteht, die allen Merkmalen nach völlig mit dem Gestein übereinstimmt, welches den Rücken des Taunus, namentlich die bedeutendsten Erhebungen desselben einnimmt. In ähnlicher Weise kommt es, wie am Höchst von Thonschiefer und Grauwackengebirge, auch von Schalsteingebirge umgeben vor; so besteht aus demselben der an der Strafse von Limburg nach Wiesbaden gelegene Menzfelder Kopf. Eine verbreitetere Ansicht rechnet dieses Gestein dem Taunusgebilde zu, wo es mit diesen vorkommt, macht aber daraus, wo es im Terrain des übrigen Schiefergebirges ansteht, eine jüngere aufgelagerte Grauwacke, die man dem ältern, flötzleeren Sandstein des Kohlengebirges zuzurechnen gesonnen ist, und glaubt sich zu dieser Annahme namentlich durch das an einigen Orten beobachtete flachere Fallen der Schichten berechtigt. Es scheint indefs — abgesehen vom gänzlichen Mangel an Petrefacten —

dieses Grundes zu entbehren, da man an vielen Orten gerade das Gegentheil beobachten kann, meistens aber die Schichtung nicht deutlich ausgesprochen ist. Man wird defshalb bei dem isolirten Vorkommen dieses Gesteins mit mehr Wahrscheinlichkeit annehmen können, dafs es der Taunusbildung angehört, und erst durch die Hebung des Gebirges zu Tage gekommen sey, und kann man mit dieser Annahme die Bildung der mächtigen, das Schiefergebirge durchsetzenden Quarzmassen in Verbindung bringen und weiter gehend die Entstehung der erzführenden Gänge.

In einer halben Stunde nordwestlicher Entfernung von Geilnau findet sich bei dem Dorfe Langenscheid eine Grauwacke, welche in petrographischer Hinsicht dem von Höchst bis hierher sich ausdehnenden Quarzgesteine sehr ähnlich ist, aber durch eine Menge Petrefacten sich auszeichnet, durch welche es als dem Thon- und Grauwackenschiefer — also dem Silursystem — angehörig bezeichnet wird. Es scheint dieses Gestein durch spätere Umwandlung seine jetzige Beschaffenheit erlangt zu haben. Etwa eine halbe Stunde südlich vom Geilnauer Mineralbrunnen wird das Thon- und Grauwackenschiefergebirge vom Schalsteingebirge überlagert. Ein Uebergang der Gesteine ist hier nicht zu bemerken, vielmehr scheint die Grenze beider Gesteine eine Grünsteinmasse zu bilden, welche sich im Streichen der Gebirgsschichten auf einige Stunden Wegs fortzieht. Ein im Liegenden des Grünstein aufsetzendes Dachschieferlager möchte noch zweifelhaft seyn, da der Mangel an Petrefacten hier nicht mit Bestimmtheit unterscheiden läfst; die im Hangenden auftretenden Gesteine aber gehören unzweideutig der Schalsteinformation an.

Mehrere in die Lahn mündende die Gebirgsschichten durchbrechende Seitenthäler sind interessant für den Wechsel dieser Gesteine; so namentlich das Ruppbachthal und das Thälchen von Balduinstein nach dem Thalhofe unterhalb Schaumburg, letzteres vorzüglich noch durch das Mitvorkommen des Feldsteinporphyrs

— oder des Melaphyrs, wofür ihn L. von Buch an Ort und Stelle bezeichnet hat. Am Ausgang des Thales tritt das erwähnte Dachschieferlager auf, das hier durch mehrere Gruben ausgebeutet wird; im Hangenden desselben der Grünstein, jedoch weniger ausgezeichnet, als auf seiner westlichen Fortsetzung im Ruppbachthale, wo in demselben gröfsere und ausgeschiedene Krystalle von Feldspath vorkommen. Ueber den Grünstein sind in dem Orte Balduinstein grüne kalkige Schiefer gelagert, die alsbald in Schalstein übergehen. Darauf legt sich Kalkstein an und folgen sich nun in ganz regelmäfsiger Lagerung, aber mit viel flacherem Fallen eine 8 bis 10 Fufs mächtige Lage Porphyr, sodann ein rothes schiefriges Gestein, abermals Kalkstein, Porphyr und Porphyrbreccien und darüber eine mächtige Lage Kalkstein, die wieder von Schalstein mit regelmäfsigem Fallen und eingeschlossenen Porphyrstücken und grofsen elypsoidischen Kalksteinmassen überlagert ist. Dieses Verhalten ist am deutlichsten an dem Felsen aufgeschlossen, worauf die Ruine von Balduinstein steht. Weiter oberhalb am Fahrweg nach Schaumburg wiederholt sich eine ähnliche Lagerung von Kalkstein und Porphyr. Diese Regelmäfsigkeit hält jedoch nicht auf längere Erstreckung an, denn in einer kurzen Distanz östlich erhebt sich im Berggehänge nach Hausen zu, der Porphyr in mächtigen Felsen und hat also den Kalkstein und das übrige Gebirge durchbrochen. Von dort dehnt er sich in ununterbrochenem Zusammenhange über Fachingen bis nach Diez aus, wo er die gröfste Mächtigkeit besitzt, und wider dem Dolomit abstöfst, der ihn hier fast gänzlich umgürtet. Im andern Gehänge von Balduinstein, nach dem Thalhof zu, findet man den Porphyr anfangs auch mit dem Kalkstein wechselnd, weiter oberhalb aber ganz in demselben eingedrungen und die feinsten Spalten ausfüllend. Zugleich kommt er dort auch auf der Höhe des Berges vor, wo er in einem einzeln stehenden Felsen den Grünstein durchdrungen hat und mit demselben ein breccienartiges Gestein

bildet. Das äufserste westliche Vorkommen des Porphyrs ist die Kuppe bei Steinsberg, die sich aus Schalsteingebirge erhebt und deren Gestein aus der nämlichen Feldsteinmasse, aber ohne ausgeschiedene Krystalle besteht, die auch bei anderen Fundorten theilweise fehlen. Von Dolomitisirung des Kalksteins durch den Porphyr ist bei der innigen Berührung dieser Gesteine, die in der Gegend von Balduinstein auf eine ziemliche Erstreckung verfolgt werden kann, nichts zu bemerken. Nur in einem Graben unterhalb des Schalsteinbruchs beim Thalhofe finden sich einzelne Dolomitblöcke, die wahrscheinlich einer in der Nähe anstehenden wenig mächtigen Lage angehören. Der Kalkstein ist allenthalben voller Versteinerungen, namentlich verschiedener Arten Korallen und Kriniten, die jedoch fest eingewachsen sind und nur bei der Verwitterung und beim Anschleifen bemerklicher werden.

Den erwähnten Gesteinsarten im Hangenden treten oberhalb Balduinstein verschiedene zum Schalsteingebirge gehörige Varietäten Thonschiefer auf, namentlich Alaunschiefer und ein rother Schiefer, der sich weit im Streichen verfolgen läfst. Weiter ist der Schalstein wieder mächtig entwickelt und bekannt durch vorzügliche Rotheisensteinlagerstätten, auf welchen ein lebhafter Bergbau getrieben wird.

Von jüngeren Bildungen komnt die Gerölleformation und die dazu gehörigen Thon- und Sandschichten sehr ausgebreitet in der hiesigen Gegend vor, meist nur die Höhen überlagernd, so bei Kramberg, Steinsberg, Holzappel etc. Bei Balduinstein, wo sie sich ins Thal herabzieht, tritt in dem darunterliegenden Thone über dem Kalkstein ein mächtiges Brauneisensteinlager auf. Die Führung von Manganerzen, die in aufserordentlicher Menge in demselben Thongebilde auftreten, läfst sich in der Gegend von Diez auf dem Dolomit und zum Theil in die Spalten desselben gelagert, beobachten.

Der Löfs ist in der Nähe auf vereinzelte Punkte beschränkt, weil das enge tief eingeschnittene Lahnthal der Absetzung des-

Digitized by Google

selben nicht günstig war und die damalige Fluth, das die Lahnspalte beherrschende Plateau nicht überschwemmt hielt. Bei Birlenbach ist er in bedeutender Höhe über dem Lahnspiegel abgelagert und bei Diez, wo das Thal sich mehr ausdehnt, ist er mächtig entwickelt.

Es ist nach dem Gesagten ersichtlich, dafs es denen, die das Vorkommen von vulkanischen oder plutonischen Gesteinen für die Entstehung der Mineralquellen integrirend halten, nicht an Chancen für ihre Meinung in den geognostischen Vorkommen der hiesigen Gegend fehlt, doch möchte die niedere Temperatur der Geilnauer Quelle, wie vieler übrigen Säuerlinge des Herzogthums, gegen die Annahme des Ursprungs aus einer grofsen Tiefe sprechen, da diefs sich nicht mit der Wärmezunahme nach dem Erdinneren zusammenreimen läfst, wenn auch eine solche bei der steilen Schichtenstellung und gröfsern Gleichartigkeit des hiesigen Gebirges, das durch vielfache Hebungen zerrissen ist, nicht in dem Grade zu bemerken seyn sollte, als bei flach gelagerter und ungleichartiger Schichtenbildung.

Analyse des Mineralwassers zu Geilnau;

von *Justus Liebig*.

Das Wasser der Geilnauer Quelle ist klar, stark perlend, von angenehmem, prickelndem, schwach salzigem Geschmack. Seine Temperatur ist 9,6° C.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Ein Fläschchen mit genau eingeriebenem Stöpsel wurde erst mit destillirtem Wasser von 15°, sodann mit Geilnauer Mineralwasser von derselben Temperatur gefüllt, gewogen. Die Menge des ersteren betrug 111,105 Grm., die des letzteren 111,370 Grm.

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Mineralwassers = 1,00238.

Qualitative Analyse.

Beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, trübt sich das Wasser unter Entwicklung einer reichlichen Menge kohlensauren Gases, beim Kochen endlich läfst es einen ziemlich bedeutenden röthlichweifsen Niederschlag fallen und wird stark alkalisch. Diesem Verhalten gemäfs mufste die vorläufige Untersuchung in die Ausmittelung der niederfallenden und in die der gelöst bleibenden Substanzen zerfallen.

A. Ausmittelung der Basen.

a) Untersuchung des beim Kochen entstehenden Niederschlags.

Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und mit etwas Salpetersäure gekocht, die Lösung alsdann folgendermafsen geprüft:

1) Ammoniak gab im Ueberschufs zugesetzt, einen röthlichbraunen flockigen Niederschlag, *Eisenoxyd.*

2) Oxalsaures Ammoniak gab im Filtrat von 1) einen beträchtlichen Niederschlag, *Kalk.*

3) Phosphorsaures Natron bewirkte im Filtrat von 2) einen krystallinischen in Salmiak unlöslichen Niederschlag, *Magnesia.*

4) Das in 1) mit Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat wurde mit Kalilauge erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak übersättigt, es entstand eine geringe Trübung, Spuren von *Thonerde.*

Aus dem Umstand, dafs die in dem Niederschlag gefundenen Basen sich beim Kochen abscheiden, ergiebt sich, dafs sie als doppeltkohlensaure Salze in dem Mineralwasser enthalten sind.

b) Untersuchung des gekochten und filtrirten Wassers.

Es zeigt, wie bereits bemerkt, stark alkalische Reaktion, welche auf ein kohlensaures Alkali hinweist. Die Anwesenheit eines solchen schliefst die Gegenwart aller dadurch fällbaren

Digitized by

Oxyde ohne Weiteres aus und machte Prüfungen darauf überflüssig.

1) Ein Theil des gekochten Wassers wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand gab sich vor dem Löthrohr als *Natronverbindung* zu erkennen.

2) Ein gröfserer Theil des gekochten Wassers wurde mit Salzsäure angesäuert, abgedampft, geglüht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid versetzt und Weingeist zugefügt. Nach längerer Zeit setzte sich ein geringer Niederschlag von *Kaliumplatinchlorid* ab.

3) Eine gröfsere Menge gekochtes Wasser wurde mit phosphorsaurem Natron zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich in Wasser leicht und vollständig, Abwesenheit des *Lithions*.

B. Ausmittelung der Säuren.

1) Die Erkennung der *Kohlensäure* bedurfte keines besondern Versuches.

2) In dem mit Salpetersäure versetzten Wasser erzeugte Silberlösung einen reichlichen Niederschlag von *Chlorsilber*.

3) Chlorbarium brachte in dem mit Salzsäure angesäuerten und gekochten Wasser eine kaum merkliche Trübung hervor. Deutlicher wurde die Reaktion bei Prüfung eingedampften Wassers erhalten; *Schwefelsäure*.

4) Ein Theil des Wassers wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, beim Behandeln des Rückstandes mit verdünntem Königswasser blieb ein weifser, in kohlensaurem Kali beim Kochen löslicher Rückstand, *Kieselsäure*.

Quantitative Analyse.

1) Bestimmung des Kalks.

Das Mineralwasser wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure versetzt, längere Zeit hindurch gekocht, durch Uebersättigen mit Ammoniak bei Abschlufs der Luft von Eisen befreit und das Filtrat mit kleesaurem Ammoniak gefällt. Der oxalsaure Kalk wurde als kohlensaurer Kalk gewogen.

Digitized by Google

445,480 Grm.	gaben	0,159	kohlensauren Kalk	= 0,0357	pCt.
445,480 „	„	0,158	„ „	= 0,0354	„
779,590 „	„	0,276	„ „	= 0,0354	„
779,590 „	„	0,282	„ „	= 0,0361	„
			Summa	= 0,1436	„
			Mittel hieraus	= 0,0359	„

welche an Kohlensäure enthalten 0,0157 Grm. = 7,9301 C. C. bei 0° und 76mm B.

2) Bestimmung der Bittererde.

Aus dem mit Salzsäure und etwas Salpetersäure versetzten und längere Zeit gekochten Wasser wurde nach Zusatz von Salmiak mit Ammoniak das Eisen, mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Magnesia durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Natron unter den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln abgeschieden.

558,85 Grm.	gaben	0,073	Magnesia	= 0,013468	pCt.
558,85 „	„	0,0696	„	= 0,012469	„
1117,70 „	„	0,1302	„	= 0,011650	„
			Summa	= 0,038799	„
			Mittel daraus	= 0,012529	„

0,012529 Magnesia entsprechen 0,025935 kohlensaurer Magnesia, worin 0,013406 Grm. gleich 6,7713 Kubikcentimeter bei 0° und 76mm B. Kohlensäure enthalten sind.

3) Bestimmung des Eisens.

Mit Salzsäure und etwas Salpetersäure versetztes Wasser wurde längere Zeit gekocht und durch Zusatz von Ammoniak zur heifsen Flüssigkeit das Eisen bei Abschlufs der Luft als Oxydhydrat gefällt.

779,590 Grm.	gaben	0,035	Eisenoxyd	= 0,0045	pCt.
890,960 „	„	0,040	„	= 0,0044	„
668,220 „	„	0,038	„	= 0,0056	„
			Summa	= 0,0146	„

Digitized by Google

Mittel = 0,00486 pCt. Eisenoxyd = 0,00436 pCt. Eisenoxydul = 0,00710 kohlensaures Eisenoxydul, welche enthalten 0,00274 Grm. Kohlensäure = 1,3872 Kubikcentimeter bei 0° und 76mm B.

4) Bestimmung des Chlors.

222,740 Grm. gaben 0,021 Chlorsilber = 0,00942 pCt.
222,740 „ „ 0,024 „ = 0,01077 „

Summa = 0,02019 pCt.
Mittel daraus = 0,01009 pCt. Chlorsilber = 0,002489 Chlor.

5) Bestimmung der Kieselsäure.

779,590 Grm. gaben 0,015 Kieselsäure = 0,00192 pCt.
890,960 „ „ 0,018 „ = 0,00202 „
779,590 „ „ 0,024 „ = 0,00307 „

Summa = 0,00701 „
Mittel daraus = 0,00234 „

6) Bestimmung des gesammten Gehaltes an Chlornatrium und kohlensaurem Natron.

Das längere Zeit gekochte Wasser wurde filtrirt, das Waschwasser des Niederschlags zum Filtrat gefügt und die gesammte Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne verdampft. 668,220 Grm. gaben 0,630 Rückstand davon ab, die auf 668,220 Grm. berechnete Kieselsäure = 0,015 bleiben

0,615 kohlensaures Natron und Chlornatrium = 0,09205 pCt.

7) Bestimmung des Chlornatriums.

Wir fanden in 4), dafs in 100 Theilen Wasser 0,002489 Chlor enthalten sind. Der qualitativen Analyse zufolge ist dasselbe lediglich an Natrium gebunden, wir können also aus der Chlormenge die Menge des Chlornatriums berechnen.

0,002489 Chlor entsprechen 0,004125 Chlornatriun, 100 Theile Wasser enthalten also 0,004125 Chlornatrium.

Digitized by Google

8) Bestimmung des kohlensauren Natrons.

a) Den Gesammtgehalt an kohlensaurem Natron und Chlornatrium fanden wir nach 6) in 100 Theilen = 0,09205.

Nach 7) enthalten 100 Theile Wasser Chlornatrium 0,00412, bleibt für kohlensaures Natron 0,08793 pCt.

b) Gekochtes Wasser wurde filtrirt, mit Salzsäure gesättigt, abgedampft, der Rückstand gelinde geglüht, wieder in Wasser gelöst, Salpetersäure und alsdann salpetersaures Silber zugesetzt.

556,850 gaben 1,341 Chlorsilber = 0,24082 pCt.

Nach 4) fanden wir, dafs 100 Wasser an und für sich an Chlorsilber liefern = 0,01009, es bleiben also 0,23073 Chlorsilber, welche derjenigen Menge Chlornatrium, die erst durch Zusatz von Salzsäure aus dem kohlensauren gebildet worden ist, entsprechen müssen. In Procenten ausgedrückt, beträgt das obiger Chlorsilbermenge entsprechende kohlensaure Natron 0,085813 pCt. Nach *a)* haben wir gefunden 0,087930 pCt.

Im Mittel also 0,086871 pCt. kohlensaures Natron. Diese enthalten an Kohlensäure 0,035547 Grm. = 17,955 Kubikcentimeter bei 0° und 76^{mm} B.

9) Bestimmung der Totalquantität der fixen Bestandtheile.

a) 445,480 Grm. gaben 0,669 bei 100° getrockneten Rückstand = 0,15010 pCt.

334,110 Grm. gaben 0,580 bei 100° getrockneten Rückstand = 0,17399 pCt.

Im Mittel also gaben 100 Theile Mineralwasser = 0,16204 bei 100° getrockneten Rückstand.

b) 445,480 Grm. gaben 0,584 geglühten Rückstand = 0,13109 pCt.

334,110 Grm. gaben 0,469 geglühten Rückstand = 0,14037 pCt.

Im Mittel also gaben 100 Th. Wasser 0,13591 geglühten Rückstand.

10) Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Ein Stechheber von bekanntem Inhalt wurde durch Eintau-

chen in die Quelle gefüllt und in Flaschen, welche Ammoniak und Chlorcalcium enthielten, entleert.

360 Kubikcentimeter = 360,85 Grm. lieferten an kohlensauren Erden und Eisenoxyd

1)	3,352	Grm.
2)	3,326	„
3)	3,330	„
5)	3,328	„
Summa	13,336	„
Im Mittel	3,334	„

Von diesen Niederschlägen wurden genau gewogene Mengen über Quecksilber mit Salzsäure zersetzt. Die Temperatur, bei der diese Zerzetzung vorgenommen wurde, war 16,6° C. Der Barometerstand 750mm.

1)	0,920	gaben	210	C. C.
2)	0,920	„	212	„
3)	0,885	„	200	„
	2,725	„	622	C. C. kohlensaures Gas.

2,725 Grm. Niederschlag lieferten also 622 C. C., demnach liefern 3,334 Grm. (die Quantität, welche aus 360,85 Grm. erhalten wurde) 761 C. C., welche anf 0° und 760mm B. corrigirt, entsprechen 708,14 C. C. = 1,40375 Grm. Auf Procente berechnet, erhält man 0,38901 Grm. = 196,4800 C. C. als Totalmenge der Kohlensäure.

11) Bestimmung der freien Kohlensäure.

Nach den obigen Bestimmungen enthalten die in 100 Th. Wasser enthaltenen kohlensauren Salze folgende Mengen Kohlensäure:

1) Kohlensaures Natron . .	0,03555	Grm.	= 17,9550	C. C.
„ Kalk . . .	0,01570	„	= 7,9301	„
„ Magnesia .	0,01341	„	= 6,7713	„
„ Eisenoxydul	0,00274	„	= 1,3872	„
in Summa	0,06740	„	= 34,0436	„

Digitized by Google

Wir fanden nach 11) als Totalmenge der Kohlensäure

0,38901 Grm. = 196,4800 C. C.

Wir fanden eben als gebundene

Kohlensäure . . . . . 0,06740 „ = 34,0436 „

bleibt für freie Kohlensäure in

100 Grm. Wasser . . . 0,32161 „ = 162,4364 „

12) Bestimmung des Kalis und der Schwefelsäure.

Ihrer geringen Menge wegen konnten diese beiden Bestandtheile nicht direkt aus dem Wasser bestimmt werden. Man ermittelte ihre Quantität, indem man eine grofse Menge Wasser zur Trockne verdampfte, und in diesem Rückstand erstens das Chlor, zweitens das Kali und drittens die Schwefelsäure bestimmte. Aus dem bekannten Chlorgehalt des Wassers liefsen sich alsdann die auf 100 Theile Wasser kommenden Mengen Kali und Schwefelsäure leicht berechnen.

a) 2,810 Rückstand gaben 0,245 Grm. Chlorsilber, entsprechend 24281,5 Grm. Wasser, oder es gaben 100 Th. Wasser = 0,011573 Rückstand.

Es lieferten nun

9,107 Rückstand 0,381 Kaliumplatinchlorid = 0,000093606 pCt. Kali

7,567 „ 0,322 „ = 0,000095210 „ „

Summa = 0,000188816 „ „

Mittel = 0,000094408 „ „

entsprechend 0,000175 schwefelsaurem Kali, welche Schwefelsäure enthalten = 0,000080195.

b) 4,449 Rückstand gaben 0,162 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,055683 Schwefelsäure in 100 Th. Wasser = 0,00014484, also eine der aus dem schwefelsauren Kali durch Berechnung gefundene nahe übereinstimmende Menge.

13) Vergleichung der durch Addition der einzelnen fixen Bestandtheile gefundenen Summe mit der direkt gefundenen Menge der fixen Bestandtheile.

Chlornatrium	in	100	Th.	= 0,004125
Kohlens. Natron	„	„	„	= 0,086871
„ Kalk	„	„	„	= 0,035900
„ Magnesia	„	„	„	= 0,025935
„ Eisenoxydul	„	„	„	= 0,007100
Schwefelsaures Kali	„	„	„	= 0,000175
Kieselsäure	„	„	„	= 0,002340.

Summa der durch Addition gefundenen fixen Bestandtheile . . . . . = 0,162446. Nach 9) wurde direkt gefunden als bei 100° getrockneter Rückstand . . . . . = 0,16204, also möglichst nahe übereinstimmend.

Beim Glühen des Rückstands geht weg die Kohlensäure

des Kalks = 0,01570
der Magnesia = 0,01341
des Eisenoxyduls = 0,00274

} in Summa 0,03185, zieht man diese Menge von 0,16204 ab, so bleibt als Rest 0,13019 pCt.

Nach 9) wurde als Menge des beim Glühen zurückbleibenden Rückstandes gefunden 0,13591 pCt.

C) Zusammenstellung.

A. in 100 Gewichtstheilen Mineralwasser sind enthalten:

Chlornatrium		0,004125
Schwefelsaures Kali		0,000175
Kohlensaures Natron . . .		0,086871
Kohlensaurer Kalk		0,035900
Kohlensaure Bittererde . . .		0,025935
Kohlensaures Eisenoxydul . .		0,007100
Kieselerde		0,002340
Fixe Bestandtheile . .	=	0,162446
Freie Kohlensäure . .	=	0,321610
Summe aller Bestandtheile	=	0,484056.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLII. Bandes zweites Heft.

Die Schnellessigfabrikation, in Bezug auf den dabei sich ergebenden Verlust und dessen Quellen;

beurtheilt von Dr. *Fr. Knapp*,
ausserord. Professor der Technologie in Giefsen.

Die Schützenbach'sche Methode, Branntwein in Essig zu verwandeln, die sogenannte *Schnellessigfabrikation*, nimmt unter den rationell betriebenen Industriezweigen durch die Eleganz des Verfahrens einen hohen Rang ein. In wenigen Fällen ist es gelungen, den irgend einem Betriebe zu Grunde liegenden Chemismus, in so vollkommener Klarheit und Bestimmtheit zu entwickeln und zugleich die technische Einrichtung auf eine so einsichtsvolle Weise mit den, von der Wissenschaft überlieferten Principien in Einklang zu bringen. Obgleich die Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Alkohol, in ihrem Endresultate wenigstens, der Bildung der Essigsäure, schon länger bekannt war; so datirt sich doch die gründliche Einsicht, in die durch Oxydation hervorgebrachten Metamorphosen des Alkohols, wie sie uns nunmehr zu Gebote steht, erst von der Entdeckung und dem Studium des Verhaltens des Aldehyds durch Liebig her, so wie von dessen Anleitung*) die aufgefundenen Wahrheiten

*) Annalen der Pharm. XXI. p. 113.

in der Praxis vortheilhaft zu benutzen, welche seitdem alle rationellen Fabrikanten als Richtschnur befolgen. So abgeschlossen auch unsere Kenntnifs des chemischen Vorgangs erscheint, so verdienen doch einige Punkte des praktischen Verfahrens selbst, also der eigentlichen Fabrikation, wegen ihres Einflusses auf den Erfolg und der geringen Berücksichtigung, welche sie bis jetzt erfahren haben, eine nähere Beleuchtung.

Da man praktisch nicht im Stande ist, genau die zur Verwandlung des Alkohols in Essig erforderliche Luftmenge (960 C. F. hess. = 15 C. Mètres auf die Ohm Essig von 5 pCt. Säure) den Essigbildnern zukommen zu lassen, da im Gegentheil, bei den gewöhnlichen Einrichtungen, gerade so, wie es in jedem Zimmerofen der Fall ist, ein grofser Ueberschufs an Luft hindurchpassirt, so mufs es dem Fabrikanten von Interesse seyn, die Gröfse dieses Ueberschusses zu kennen. Es ist derselbe nämlich in Bezug auf die Säurung nicht allein unthätig, sondern auch durch Wärmeentziehung und Entführung von Weingeistdampf sogar noch positiv schädlich.

Die Ausmittelung dieses schädlichen Einflusses ist der Gegenstand der folgenden Untersuchung.

Sämmtliche angestellte Versuche wurden in einer Schnellessigfabrik von 6 Bildnern nach der gewöhnlichen Einrichtung angestellt. Der Durchmesser der Zuglöcher derselben beträgt 1,3 Zoll. Um Verlust zu vermeiden, wird daselbst das Essiggut nicht in Eimern auf die Fässer getragen, sondern aus einem geschlossenen Bottich, worin es sich nach dem Ablaufen sammelt, in ebenfalls geschlossenen Röhren wiederholt aufgepumpt. — Da man, was die hiesige Lokalität betrifft, keinen starken Essig zu consumiren gewohnt ist, so verfertigt man denselben für den gewöhnlichen Gebrauch nur zu 3 bis4 pCt. Säuregehalt. Die gebräuchliche Mischung von

180 Maafs (à 2 Litres) Wasser,
20 „ Branntwein à 44 bis 45 pCt. Tralles,
6,5 „ Essig à 3,5 pCt. Säure,

zusammen 206,5 „ = 2 Ohm 46 Maafs, liefert nach dem jährlichen Durchschnitt nahe eine gleiche Quantität Essig obiger Stärke, nämlich 203 bis 204 Maafs.

In Folge der empirischen Erfahrung der Fabrikanten ist es vortheilhafter, den Essig, anstatt auf den Schnellessigfässern allein, vielmehr mit Beihülfe des ältern Verfahrens in der Art darzustellen, dafs das Gut seine Hauptsäuerung in jenen Bildnern erhält und dann der Rest des Alkohols durch Lagerung in Essigsäure verwandelt wird. Es widerstehen nämlich die letzten Antheile Alkohol der Einwirkung der Luft beträchtlich länger als die ersteren. Die Combination beider Verfahrungsweisen ist in dem in Rede stehenden Etablissement eingeführt. — Die Ventilation des Zimmers findet durch 2 mit Schiebern versehene Oeffnungen statt, wovon sich die eine am Boden zum Eintritt der frischen, die andere über den Fässern nahe an der Decke zum Austritt der verbrauchten Luft befindet. Die Temperatur der Zimmerluft ist 26,2° Réaum.; nur in den heifsen Sommermonaten wird die Heizung eingestellt. — Die angeführten Verhältnisse wurden bei den angestellten Beobachtungen, wie sich von selbst versteht, gehörig berücksichtigt.

Als Ausgangspunkt für die Lösung der Hauptfrage ist zuvörderst die Ermittelung der absoluten Luftmenge von Wichtigkeit, welche das Fafs durchstreichen mufs, um ein bestimmtes Gewicht der bekannten Mischung in Essig von einer gegebenen Stärke zu verwandeln. Bei dem bekannten Durchmesser der Zugöffnungen ist nur die Kenntnifs der Geschwindigkeit der einstreichenden Luft nöthig, um die in 1 Minute, Stunde etc. durchpassirende Luftmenge zu berechnen. Aber gerade die Messung der Geschwindigkeit auf gewöhnlichem mechanischem Weg bietet unübersteigliche Hindernisse. Wie man nämlich an und für sich

weifs, ist diese Geschwindigkeit sehr gering; jeder angebrachte Mefsapparat, Manometer etc., mufs aber begreiflicher Weise, je nach seiner Natur entweder eine Verzögerung oder Beschleunigung des Luftstroms bewirken, welche von jener geringen Geschwindigkeit ein viel zu grofser Bruchtheil ist, um nicht die Genauigkeit des Resultats zu beeinträchtigen, oder vielmehr dessen Brauchbarkeit gänzlich zu verwischen. Die Ueberzeugung der Unstatthaftigkeit dieses einfacheren Weges führte auf einen umständlicheren aber vollkommen genauen, welcher sich auf den chemischen Vorgang der Essigbildung stützt.

Wenn man nämlich in Erwägung zieht, dafs 100 ℔ gebildetes Essigsäurehydrat die Consumtion von 53 ℔ Sauerstoff, oder 227 ℔ Luft = 5591,6 C. F. *) hessisch bei 0° und 760^{mm} Barometerstand voraussetzen, wenn man ferner erwägt, dafs der Sauerstoffgehalt der ausströmenden Luft nur von der überschüssig durchgeströmten Luft herrührend und also geringer seyn mufs, als der der Atmosphäre, so ist es einleuchtend: dafs die Summe der überhaupt durch die Bildner gestrichenen Luft gefunden werden könne, durch Vergleichung der in Wirklichkeit gebildeten Menge Essigsäure, mit dem Verhältnifs des Sauer- und Stickstoffs der ausströmenden Luft. Es ist mit andern Worten die Quantität der ausströmenden Luft gleich dem Stickstoff des wirklich thätig gewesenen Theils und dem ganzen, unverändert durchpassirten Antheil zusammen genommen. Jener, der Stickstoff, ergiebt sich aber aus der Menge des zu Essigsäure gewordenen Alkohols. Bezeichnet $\frac{1}{n}$ das Sauerstoffverhältnifs der ausströmenden Luft, a den Stickstoff des zur Essigbildung verwendeten Theils und x die überschüssige Luft, so ist (Sauerstoffgehalt der Atmospäre 21,00 pCt. des Vol.):

$$0{,}21\ n\ x = a + x, \text{ also } x = \frac{a}{0{,}21\ n - 1}$$

und die ganze Menge der ausströmenden Luft $= \frac{0{,}21\ an}{0{,}21\ n - 1}$

*) 64 Kubikfufs hessisch = 1 Kubikmeter.

Digitized by Google

Der Bestimmung dieser Quantität mufs also die Ermittlung der wirklich gebildeten Menge Essigsäurehydrat, so wie die Untersuchung der ausströmenden Luft vorangehen.

Untersuchung der Stärke des Essigs. Die gewöhnliche Methode, nach welcher der Essig mit Ammoniak neutralisirt wird, so lange bis die anfangs zugesetzte Lakmustinktur wieder blau wird, gewährt für den vorliegenden Zweck nicht hinlängliche Genauigkeit. Man bestimmte defshalb den Säuregehalt des Essigguts, welches eben die Gradirfässer verlassen hatte, nachdem es darin 48 Stunden in Arbeit war, durch reinen Kalkspath. Einem genau bestimmten Gewicht Essig wurde feingepulverter Kalkspath zugesetzt, das Ganze lauwarm gehalten und der Rückstand nach geschehener Sättigung gewogen. Zur Controle diente die direkte Bestimmung des aufgelösten Kalks, durch Fällung mit kleesaurem Ammoniak.

1) 21,576 Essig hinterliefsen von 4,759 Kalkspath 4,290, entsprechend 2,597 pCt. Essigsäurehydrat.

2) 54,130 Essig hinterliefsen von 12.478 Kalkspath 11,396, entsprechend 2,388 pCt Essigsäurehydrat.

3) 54,130 Essig neutralis. und mit klees. Ammoniak gefällt, gaben 1,038 kohlens. Kalk, entsprechend 2,339 pCt. Essigsäurehydrat.

4) 42,05 Essig hinterliefsen von 3,629 Kalkspath 2,632, entsprechend 2,830 pCt. Essigsäurehydrat.

5) 42,05 Essig neutralis. und mit klees. Ammoniak gefällt, gaben 0,965 kohlens. Kalk, entsprechend 2,742 pCt. Essigsäurehydrat.

6) 42,042 Essig hinterliefsen von 3,021 Kalkspath 2,053, entsprechend 2,751 pCt. Essigsäurehydrat.

7) 34,063 Essig erforderten von einer Lösung zu 3,48 pCt. kohlensaures Kali 29,23, entsprechend 2,610 pCt. Essigsäurehydrat.

Im Mittel 2,608 pCt. Essigsäurehydrat.

Das Essiggut, in dem Zustand, in welchem es die Gradirfässer verläfst, ist noch nicht vollständig gesäuert, enthält mithin noch unveränderten Alkohol, welcher in Rechnung gebracht

Digitized by Google

den mufs. Man erhält denselben in einen geringen Umfang eingeengt als starken Weingeist, wenn man den vorher abgestumpften Essig mit der Vorsicht destillirt, dafs das Kühlrohr sehr kalt gehalten uud gegen die Retorte zu stark geneigt wird. Nur die flüchtigsten (alkoholreichsten) Dämpfe gelangen dann in die Vorlage.

1) 381,5 gr. (spec. Gew. des Essigs = 1,0038) vorsichtig mit schwacher Aetzkalilauge genau neutralisirt, gaben 18,427 gr. Destillat mit dem spec. Gew. = 0,9774 bei 21° C.; ferner 18,84 gr. Destillat mit dem spec. Gew. = 0,9980 bei 21° C.

Das erste Destillat enthält also 3,62 pCt. abs. Alkohol, das zweite 0,5 pCt., also der Essig 1,0 pCt. abs. Alkohol.

2) 602gr.,4 Essiggut lieferten 55gr.,3 Destillat zu 0,9870 spec. Gew., entsprechend 5,53 pCt. des Destillats, also 0,92 pCt. des Essigs.

In 100 Theilen von den Bildnern abgenommenen, den Lagerfässern zu übergebenden Essigs, sind also nach diesen Bestimmungen enthalten:

96,4 Wasser
2,6 Essigsäurehydrat
1,0 Alkohol
100,0.

Untersuchung der aus den Gradirfässern ausströmenden Luft. Dafs eine nur unvollkommene Sauerstoffentziehung derselben auf ihrem zurückgelegten Wege stattgefunden hat, beweist schon der oberflächliche Versuch eines eingehaltenen brennenden Spahns, welcher darin keineswegs erlischt. Zur genauen Bestimmung des rückständigen Sauerstoffs diente Gay-Lussac's Methode, welcher denselben aus dem Gasgemenge mittelst zuvor mit verdünnter Schwefelsäure benetzten Kupfers absorbiren läfst. Besonders zweckmäfsig ist zur Dicke des Postpapiers ausgewalztes Kupferblech, welches man blankgescheuert zusammenrollt und in die graduirte Versuchsröhre einführt. Zwei bis drei Stunden reichen zur vollkommnen Absorbtion hin; man beobachtete

indessen jedesmal erst am folgenden Tage, also nach 8 — 12 Stunden. — Wie von selbst einleuchtet, ist es wesentlich, dafs bei dem Probenehmen die äufsere Luft vollständig ausgeschlossen bleibt; zu dem Ende richtete man die dazu bestimmte Flasche in folgender Weise vor. Durch den die Mündung verschliefsenden Kork gehen zwei (etwa 0,5 Linien weite) Glasröhren; die eine bis auf den Boden, die andre nur wenig in den Hals der Flasche. Erstere ist nach aufsen kürzer, letztere um etwa 2 Zoll länger. Wird der Apparat mit einer Flüssigkeit gefüllt und umgekehrt, so fliefst dieselbe durch das zweite Rohr, gleichsam als dem längeren Heberschenkel, aus, die Luft strömt dagegen durch das erstere, als dem kürzeren, ein. Man hat also nur nöthig, die zweite (länger hervorragende) Röhre (mit etwas Wachs etc.) zu verschliefsen, beide bis an die Mündung der Flasche in eins der oberen Zuglöcher einzuführen, so wird im Augenblick, wo man den (Wachs-) Propf abstöfst, die Flasche anfangen, sich mit Flüssigkeit zu entleeren und mit der zu untersuchenden Luft anfüllen. Da während des Umkehrens nur eine Röhre offen ist, so kann wegen des engen Durchmessers weder Wasser ausfliefsen, noch Luft eindringen, man ist also mit dieser Vorrichtung sicher, reine Proben zu erhalten.

Aufserdem liefse sich voraussetzen, dafs die Intensität, mit welcher die Verwandlung einer bestimmten Menge Branntwein in Essig geschieht, während der Dauer der Verwandlung wechsele, dafs mithin ein einzelner Versuch keinen Anhaltspunkt gewähre. In dem Folgenden hat man darum die Säurung einer Mischung (von 2 Ohm 46 Maafs) mit der Luft-Analyse schrittweise verfolgt, in der Art, dafs die Proben nacheinander in verschiedenen Perioden der Bildung dem Fasse entnommen wurden.

Probe 1) Aus dem Fasse I. entnommen, als die frisch aufgegossene Mischung anfing, abzulaufen, also gerade im Beginn des Prozesses. Temperatur im Fafs 25° C., durch die kältere Mischung herabgestimmt.

Digitized by Google

2) Defglseichen aus dem Fasse VI., worin 31°,0 C.

3) Aus dem Fafs I. ½ Stunde nach 1) Temperatur im Bildner 28° C.

4) Nach dem 2ten Aufpumpen der Mischung aus dem Fafs I. bei 28° C. nach 4 Stunden.

5) Defsgleichen aus Fafs I. etwas später als 4) Temper. im Bildner 29° C.

6) Defsgleichen aus Fafs VI. bei 27° C. (gleichzeitig mit 5).

7) Nach dem 8ten Aufpumpen, nachdem das Gut abgelaufen war, nach 26 Stunden. Temp. im Bildner 34° C.

8) Nach dem 9ten Aufpumpen, während die Fäfser in Thätigkeit waren, aus Fafs I. bei 30° C. nach 30 Stunden.

9) Defsgleichen aus dem Fafs VI. bei 32° C.

10) Nach dem 12ten Aufpumpen, nach 38 Stunden aus Fafs I. bei 26° C.

11) Defsgleichen aus Fafs VI. bei 26° C.

In nachstehender Tabelle sind die analytischen Resultate der beschriebenen Proben nach vorgenommener Correktion der Temperatur und Feuchtigkeit zusammengestellt:

No. der Probe	Untersuchte Luft in C. C.	Absorbirter Sauerstoff in C. C.	Zurückgebliebener Stickstoff in C. C.	Sauerstoff in 100 der untersuchten Luft.	
No. 1.	31,44	6,42	25,02	20,61	
„ 2.	30,04	6,07	24,97	20,21	
„ 3.	22,54	4,45	18,09	19,74	
„ 4.	32,05	5,51	26,54	17,19	
„ 5.	33,59	5,63	27,96	16,78	
„ 6.	32,15	6,29	25,86	19,56	
„ 7.	32,51	5,73	26,78	17,62	
„ „	32,80	6,11	26,69	18,63	
„ 8.	33,52	6,34	27,18	18,94	
„ 9.	32,90	6,31	26,59	19,18	
„ 10.	33,20	6,40	26,80	19,26	
„ „	33,50	6,59	26,96	19,67	
„ 11.	33,90	6,60	27,30	19,47	
„ „	31,54	6,08	25,46	19,28	
		Controll-	Versuch	19,10	Mittel.
„ 12.	27,01	5,79	21,22	21,43	

Digitized by Google

Die vorliegenden Zahlenresultate erscheinen in mehrfacher Beziehung auffallend; sie zeigen zuvörderst, dafs bei dem gewöhnlichen Gang und Einrichtung der Essigbilder nur $^1/_{10}$ des in der Luft durchströmenden Sauerstoffs absorbirt wird, $^9/_{10}$ aber unverändert ausströmen; sie zeigen ferner, dafs die Sauerstoffaufnahme, also die Essigbildung mit beinahe gleichbleibender Intensität fortschreitet, obgleich die Temperatur der Bildner sehr wechselt. Letztere, die Fafstemperatur, kann also nicht wohl als Maafsstab für den guten Gang des Prozesses gelten: so wenig es nämlich bestritten werden kann, dafs durch die Sauerstoffaufnahme des Alkohols Wärme in den Fässern frei und als Temperatur fühlbar wird, so wirken doch äufsere Umstände, wie Temperatur des Lokals, der aufgegossenen Mischung etc. bald abkühlend, bald im entgegengesetzten Sinne darauf ein.

Wie die Versuche ergeben, ist nun der Sauerstoffgehalt in 100 Volumtheilen ausströmender Luft im Durchschnitt 19,1. Das Verhältnifs beider ist mithin $100 : 19{,}1 = \frac{19{,}1}{100} = \frac{1}{5{,}2356} = \frac{1}{n}$ in dem oben gegebenen allgemeinen Ausdruck. Da das jedesmalige Mischungsquantum weiterhin 2 Ohm 46 Maafs Essig zu 2,6 pCt., also 824 ℔ Essig liefert, worin 21,4 ℔ Essigsäurehydrat enthalten sind, so ergiebt die Rechnung, dafs zur Bildung desselben (der 21,4 ℔) 1311 C. F. (bei der Temperatur des Lokals = 26° C.) erforderlich waren; 275 C. F. wurden davon als Sauerstoff dem Essiggut einverleibt, 1036 C. F. Stickstoff (bei 26°) entweichen dagegen durch die oberen Oeffnungen mit der Temperatur des Fasses. Beide Daten zusammengefafst, nämlich $n = 5{,}2356$, $a = 1036$, ergiebt sich für die Masse der unthätig durchgestrichenen Luft.

$$x = \frac{1036}{0{,}21 \times 5{,}2356 - 1} = 10415 \text{ C. F. bei } 26^0 \text{ *).}$$

*) Auf 1 Pfd. Alkohol 647 C. F., auf 1 Pfd. Essigsäurehydrat 487 C. F. Luft.

Digitized by

Rechnet man dazu 1036 C. F. Stickstoff, so ist die Masse der während der Säurung ausgeströmten Luft 11451 C. F., der überhaupt in das Fafs gestrichenen Luft 11726 C. F., eine sehr beträchtliche Quantität. — Bei dem bekannten Durchmesser der Zugöffnungen, deren in der Regel 4 offen sind, entspricht dies einer Geschwindigkeit von 1,3 Zoll in der Sekunde bei 48 Stunden Arbeitszeit. — Da man auf 1 ℔ Essigsäurehydrat 55,9 C. F. Luft der Theorie nach nöthig hätte, in der Wirklichkeit aber 548 C. F., also gerade das 10fache angewendet hat, so ist es einleuchtend, dafs dieser Ueberschufs einen sehr schädlichen und fühlbaren Einflufs auf die Produktion äufsern mufs, sowohl durch Wärmeentziehung, als auch durch Verdampfung von Weingeistdämpfen. Die Gröfse dieses Einflusses läfst sich aber aus den gegebenen Daten mit Genauigkeit finden.

Die jedesmal in Arbeit genommene Mischung von 180 Maafs Wasser, 20 Maafs Branntwein (spec. Gew. = 0,9430, entsprechend 35,5 pCt. dem Gewicht nach) und 6,5 Maafs Essig (gelagerten à 3,5 pCt.) beträgt nach Pfunden ausgedrückt, wenn man den als Ferment zugesetzten Essig unberücksichtigt läfst:

Wasser	768,5 Pfund	oder	Wasser	720	℔
Alkohol	27 „		Branntwein à 45 T.	75,5	„
	795,5 „			795,5	„

Auf der andern Seite beträgt die in der Praxis daraus erzeugte Quantität Essig (zu 2,6 pCt. Essigsäurehydrat und 1 pCt. Alkohol) 206 Maafs, welche nach Abzug jener 6,5 Maafs als Ferment zugesetzten fertigen Essigs entsprechen:

Wasser . . .	769 Pfund	oder	Wasser . . .	754,5	
Essigsäurehydrat	21 „		Essigsäurehydrat	21,0	
Alkohol . . .	8 „		Branntwein à 55 T.	22,5	
	798 „			798,0.	

Das Gesammtresultat des Gradirprozesses in den Bildnern beschränkt sich also auf die Bildung von 21 ℔ Essigsäurehydrat

Digitized by Google

oder die Oxydation einer entsprechenden Menge Branntwein, nämlich 45,3 ℔ à 54 Trall. (= 16,1 ℔ Alkohol). — Es waren nun der Einwirkung der Luft überhaupt 75,5 ℔ Branntwein geboten, davon findet man 22,5 ℔ unverändert im Essig, mithin sind 75,5 — 22,5 = 53 ℔ in den Fässern verschwunden. Diese letzteren sollten sich eigentlich vollständig als Essigsäure wieder vorfinden, was nicht der Fall ist; nur 45 ℔ davon sind als Essigsäure (21 ℔) erhalten worden und der Rest, oder 53 — 45 ℔ = 8 ℔ sind der bei der Fabrikation sich ergebende Verlust. Derselbe beträgt demnach etwas mehr als 10 pCt. nach dem Gewichte oder 8,5 Maafs von der Ohm (= 80 Maafs) des angewandten Branntweins.

Begreiflicher Weise bewirkt die Unvollkommenheit des Verfahrens nicht allein eine Verminderung der Stärke, sondern auch der absoluten Menge des Productes, welche der Theorie nach gröfser werden müfste. Wenn man den als Ferment zugesetzten fertigen Essig nicht berücksichtigt, so besteht die verarbeitete Mischung aus:

720 ℔ Wasser
75,5 ℔ Branntwein
795,5 Mischung.

Da nun 8 ℔ Branntwein verloren gehen, so ist dasjenige Quantum Gemisch, welches für die Essigbildung übrig bleibt.

720 ℔ Wasser
67,5 ℔ Branntwein
787,5

Nach oben haben nur 45 ℔ der Säurung unterlegen, indem sie 11 ℔ Sauerstoff aufnahmen, das übrige hat sich nicht verändert. Nach der Berechnung sollten daher aus 787,5 Gemisch entstehen 787,7 + 11 = 798,5 ℔ Essig, nach Abzug des Verlustes an Branntwein. Die aus der Praxis sich ergebende Ausbeute ist 203 bis 204 Maafs oder nach Abzug der zugesetz-

ten 6 Maafs 197 bis 198 Maafs = 788 bis 792 ℔, also um 7 bis 10 ℔ geringer, als die berechnete. Das verlorne ist nur Wasser, welches von den 11451 C. F. Luft dampfförmig weggeführt wurde.

Bei der Temperatur, mit welcher dieselben aus dem Fasse austreten, (31° C.) nahmen sie den Raum von 11657 C. F. ein. Nach Biot verhält sich aber der Wasserdampf zu der bei 31° zu seiner Verdunstung erforderlichen Luft dem Raume nach, wie 1 : 23,46, d. h. 11657 C. F. Luft haben bei 31° C. sich mit 497 C. F. Dampf beladen, vorausgesetzt, dafs die Luft damit gesättigt war; 497 C. F. Dampf wiegen 11 ℔, woraus man schliefsen mufs, dafs diese Voraussetzung, nämlich die vollkommene Sättigung der Luft mit Wasserdampf nicht ganz, aber doch nahe richtig ist. Wäre diefs genau der Fall, so mufsten nicht 7—10 ℔, sondern 11 ℔ Wasser durch Verdunstung verloren gehen.

Die Luft belädt sich also beim Durchströmen durch die sehr zertheilte Flüssigkeit mit Wasser- und Alkoholdämpfen, bis zu einem Punkte, welcher wenigstens für erstern der Sättigung nahe kömmt und bewirkt auf diese Weise den berechneten Verlust.

Es war naheliegend und von Interesse, auf dem Wege der Erfahrung auszumitteln, inwiefern bei übrigens gleichen Umständen der Grad der Verdünnung des Branntweingemisches auf die Gröfse des Verlustes influire, oder was dasselbe ist, ob es für den Fabrikanten mehr Vortheil bietet, einen gewöhnlichen Essig unmittelbar, oder durch Verdünnung eines stärker dargestellten mit Wasser zu verfertigen. Um hierüber ins Reine zu kommen, war es hinreichend, die oben angeführten Versuche auf ganz gleiche Weise bei einer branntweinreicheren Mischung zu widerholen. Die schwächere Mischung der ersten Versuche enthielt ⅛ Branntwein, die stärkere, auf deren Säurung sich die folgenden Versuche beziehen, enthielt auf 180 Maafs Wasser 38 Maafs Branntwein à 45 pCt. T., welche indessen nicht auf einmal, sondern in 2 Portionen nacheinander zugegossen wurde.

Digitized by Google

Die Quantität von 180 M. Wasser, 38 M. Brandtwein und 11 Maafs Essig, zusammen also von 868 ℔, blieb 48 Stunden in Arbeit, während welcher Zeit die folgenden Luftproben in verschiedenen Zeitabständen genommen wurden.

No. 1. Aus dem Fasse I. entnommen. Temp. des Fasses 30° C., des Zimmers 29° C. Die Mischung enthielt erst 19 Maafs Branntwein. Beim ersten Aufgiefsen.

No. 2. Beim zweiten Aufgiefsen aus Fafs I.; Temp. wie bei No. 1.

No. 3. Aus dem Fafs I., nachdem das ganze Branntweinquantum aufgegeben und zum 3tenmal aufgegossen war. — Temp. des Fasses und Zimmers 29° C.

No. 4. Aus Fafs I. nach dem 4ten Uebergiefsen, Temperatur wie oben bei 1.

No. 5. Aus dem Fafs I. nach dem 7ten Aufpumpen. Temp. des Fasses 33°, des Zimmers 29°.

No. 6. Aus dem Fafs I. nach dem 9ten Aufpumpen. Temp. 33 C. des Zimmers 29°.

No. 7. Aus Fafs VI. Temp. darin 33°, des Zimmers 29° nach dem 11ten Aufgiefsen.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der mit den Proben angestellten Analysen, nach deren Correction für Temperatur etc. zusammengestellt:

No. der Probe	C. C. untersuchte Luft.	C. C. absorbirter Sauerstoff.	C. C. zurückgebliebener Stickstoff.	pCt. Sauerstoff der untersuchten Luft.
No. 1.	33,10	6,25	26,85	18,88
No. 2.	31,40	5,86	25,54	18,66
No. 3.	27,60	5,20	22,40	18,84
No. 4.	33,02	6,07	26,95	18,38
No. 5.	32,13	5,87	26,26	18,27
No. 6.	32,88	5,48	27,40	16,67
No. 7.	32,30	6,21	26,09	19,22
				18,41 im Mittel.
Controll-Versuch.	313,36	66,67	246,69	21,26

Die Stärke des Essigs, nachdem derselbe 48 Stunden in den Fässern gradirt worden war, ergab sich in 3 Versuchen zu 2,63 im ersten, 2,84 im zweiten und 2,75 im dritten Versuche, also im Mittel zu 2,74 pCt. Essigsäurehydrat. —

Man sieht hieraus, dafs durch den gröfseren Branntweinzusatz weder die Absorbtion von Sauerstoff, noch auch die Stärke des Essigs um ein wesentliches gesteigert, also auch der statthabende Verlust nicht bemerkenswerth gemindert wurde. Es wird den Fabrikanten Essig aus 20 Maafs Branntwein, oder zu 2,6 pCt. vor der Lagerung, ebenso hoch zu stehen kommen, wenn er denselben aus der stärkeren Mischung durch Verdünnen oder unmittelbar darstellt.

Die bisher dargelegten Thatsachen lassen auf mehrere für die Fabrikation nicht unwichtige Umstände schliefsen.

Wenn auch die gemachten Beobachtungen in ihrem ganzen Umfang auch nur für den speciellen Fall und die besondern Umstände, unter welchen sie angestellt wurden, wahr sind, so lassen sich doch daraus auf die Schnellessigfabrikation im Allgemeinen Folgerungen ziehen, welche Beachtung verdienen.

Es kann zuvörderst nicht geläugnet werden, dafs der zu 10 pCt. des verwendeten Branntweins berechnete Verlust in dem Falle geringer ausfallen mufs, wo die aus dem Bildner austretende Luft durch Röhren unmittelbar ins Freie geleitet, folglich verhindert wird, sich mit der frischen Luft des Zimmers zu vermischen, wie es denn auch in besser eingerichteten Lokalen geschieht. Der Verlust wird bei dieser Einrichtung vermindert, keineswegs aber gehoben; ohnehin konnte die Einmischung verbrauchter Luft in frische eintretende wegen der vortrefflichen Ventilation des beschriebenen Lokals von keiner Bedeutung seyn. Nach der Erfahrung der Praktiker, wie auch Liebig in seiner Abhandlung anführt, sinkt der Verlust selbst bei dem besten Gang und tadelloser Einrichtung niemals unter 7—8 pCt. des

Essigquantums, welches man nach der Berechnung erhalten sollte. Otto äufsert in seinem sonst ebenso gründlichen als umfassenden *„Lehrbuch der Essigfabrikation“* die Meinung, als ob die Verdichtung der von der Luft entführten Essig- oder Weingeistdämpfe ganz und gar überflüssig und unbelohnend sey, eine Meinung, welcher nach der entwickelten Erfahrung rationelle Fabrikanten nicht beipflichten können. Wohl aber ist die Art und Weise, wie man diese Verdichtung zu bewerkstelligen geglaubt hat, wie sie wenigstens in einigen Werken über Essigfabrikation vorgeschlagen wurde, als gänzlich widersinnig zu verwerfen. Nach dieser Proposition sollte die aus den Fässern strömende Luft vermittelst Röhren gesammelt werden, welche sich in einem Hauptrohre vereinigen; letzteres tritt durch die Wand in ein anliegendes kühles Lokal, um darin abwärts nach einem Kühlfasse zu steigen und als Schlange nach einiger Wendung daselbst auszutreten. Bedenkt man nun, dafs der Luftwechsel in den Essigbildnern auf gleiche Weise bedingt ist, wie der Zug in Kaminen, nämlich in dem Temperaturunterschied der Luft innerhalb, als der wärmeren, und aufserhalb, als der kältern; dafs also die verhältnifsmäfsig kühlere Luft der Essigstube über die wärmere und also leichtere des Fasses ein Uebergewicht hat, also fortwährend in das Fafs einfallend, diese verdrängt, so kann man sich leicht einen Begriff von der Wirksamkeit eines Apparates machen, welcher die Grundbedingung des Zugs, also auch der Säurung in den Fässern geradezu aufhebt.

Die Ursachen des Verlustes an Branntwein sind nicht eigentlich in der Natur der Sache liegend und unvermeidlich, sondern innerhalb der Grenzen einer möglichen Verbesserung. Drei Punkte sind es aber, nach welchen hin eine solche gerichtet seyn mufs; einmal die Vermeidung überschüssiger, also *möglichst vollständige Absorbtion* des Sauerstoffs der einströmenden Luft, 2tens bessere Oekonomie der, bei der Essigbildung auftretenden Wärme, endlich 3tens Wiedergewinnung der entwichenen

Dämpfe auf einem Weg, welcher den Gang der Fässer nicht stört.

Der erste Punkt ist mit den meisten Schwierigkeiten verknüpft; in der That ist die Zertheilung der Essigmischung, oder was dasselbe ist, die Oberfläche derselben, mit welcher diese in Berührung kommt, in den gewöhnlichen Gradirfässern weniger grofs, als man der Einrichtung nach voraussetzen sollte. Die Schuld liegt zum Theil daran, dafs die Siebbütte, wegen Ungenauigkeit ihrer Stellung und Verschleimung der Oeffnungen die Mischung nicht gleichförmig über den ganzen Querschnitt des Fasses, sondern einseitig vertheilt; theils auch darin, dafs man das Gemisch, anstatt in einem gleichförmigen ununterbrochenen Regen, sich schockweise über die Späne ergiefsen läfst. Es müssen hierdurch abwechselnd Intervalle entstehen, in welchen die Luft bald die Masse des niedertropfenden Essigs nicht bewältigen kann, bald nicht hinreichend Gut zur Säurung vorfindet.

Es ist der Erfahrung gemäfs, dafs die Wärme, welche durch Säurung (Verbrennung zu Essigsäure) aus dem Alkohol entwickelt wird, vollkommen hinreicht, um eine Mischung der obigen Art auf der Temperatur der Essigbildung zu erhalten. Die Zimmerheitzung hat demnach einzig und allein den Zweck, das, was an jener Wärme verloren geht zu ersetzen.

Je kleiner nun die Quantität Essiggut, welche man auf einmal bearbeitet, um so gröfser der Wärmeverlust. Unsre gewöhnlichen Schnellessigfabriken leiden sämmtlich an dem Uebelstand, dafs die tägliche Produktion an Essig, in einer Anzahl Fässer vertheilt bearbeitet wird, welche eine allzugrofse Abkühlung bedingt und das erforderliche Zusammenhalten der entwickelten Wärme verhindert. Jeder Fabrikant weifs, dafs wenn man Gefäfse von einer gewissen Kleinheit anwendet, also für das tägliche Quantum 5—6mal soviel kleinere Fässer, als man gewöhnlich gröfsere benutzt, man die Grenze erreicht, über welche hinaus die Schnellessigbildung nicht mehr möglich ist. Bei der bekannten

B. In einem Pfunde = 7680 Gran sind enthalten.

Chlornatrium	0,31680	Gran
Schwefelsaures Kali	0,01344	„
Kohlensaures Natron	6,67169	„
Kohlensaurer Kalk	2,75710	„
Kohlensaure Bittererde . . .	1,99180	„
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,54528	„
Kieselerde	0,17971	„
Fixe Bestandtheile . . . =	12,47582	„
Freie Kohlensäure . . . =	24,70000	„
Summe aller Bestandtheile =	37,17582	„

Dem Volumen nach enthalten 100 Grm. Wasser von 9,6° C. (als der Temperatur des Wassers an der Quelle) 168,30 Kubikcentimeter, oder 1 Pfund Wasser enthält bei der genannten Temperatur 53,7 Kubikzoll freie Kohlensäure.

Notiz über einige chromsaure Salze;

von *Hermann Kopp.*

Um das specifische Gewicht der chromsauren Salze kennen zu lernen, habe ich mehrere solcher Verbindungen dargestellt, über welche einiges mitzutheilen mir nicht nutzlos erscheint.

Die Verbindungen von Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle werden gewöhnlich als unlösliche Niederschläge angegeben. Man kann indefs mehrere davon auch in einer andern Modification darstellen, wo sie ausnehmend löslich und krystallisirbar sind.

Die löslichen Verbindungen von Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle erhält man entweder auf die Art, dafs man das schwefelsaure Salz sehr lange Zeit bei gelinder Temperatur

Digitized by

mit chromsaurem Baryt digerirt*) (wo indefs eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Salz kaum zu vermeiden ist), oder schneller und reiner durch Behandeln des Oxyds oder Carbonats mit verdünnter (nach der Fritzsche'schen Methode dargestellter) Chromsäure. Die filtrirte Lösung wird bei gelinder Wärme oder über Schwefelsäure abgedampft, wo Krystalle anschiefsen.

Die so erhaltenen Salze sind ganz den entsprechenden schwefelsauren analog, sowohl was Zusammensetzung, als was Krystallgestalt betrifft. Ich habe das Kupfersalz und das Zinksalz dargestellt.

Chromsaures Kupferoxyd. Durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in Chromsäure dargestellt. Bei langsamer Concentration der (effloreſcirenden) Lösung bilden sich durchsichtige grüne Krystalle, von der Form des Kupfervitriols, in Wasser leichtlöslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Krystalle zeigten das specifische Gewicht 2,262**); ihre Zusammensetzung ist $CuO, CrO_3 + 5 H_2O$.

1,438 Krystalle verloren beim Erhitzen 0,482 Wasser.

	berechnet.		gefunden.
CuO, CrO_3 . . .	1147,5 —	67,1 —	66,5
$5 H_2O$	562,4 —	32,9 —	33,5
	1709,9 —	100,0 —	100,0.

Durch das Entwässern wird das Salz weifs. Entwässertes Salz mit Wasser zusammengebracht, färbt sich grün unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Chromsaures Zinkoxyd. Durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in Chromsäure dargestellt. Durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols, in Wasser leichtlöslich.

---

*) Diese Methode wurde mir bereits vor mehreren Jahren durch Hrn. Dr. Playfair mitgetheilt, was ich defswegen erwähne, weil mir nicht bekannt ist, ob dieser Chemiker darüber etwas publicirt hat.

**) Die Dichtigkeitsbestimmungen wurden in absolutem Alkohol vorgenommen und die Resultate sind auf Wasser von 15° C. reducirt.

Spec. Gew. 2,096. Ihre Zusammensetzung ist $ZnO, CrO_3 + 7 H_2O$.

1) 0,883 Krystalle verloren beim Erhitzen 0,378 Wasser.
2) 0,979 „ „ „ „ 0,407 „

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
ZnO, CrO_3 . .	1155,0 —	59,5 —	57,2 —	58,4
$7 H_2O$	787,4 —	40,5 —	42,8 —	41,6
	1942,4 —	100,0 —	100,0 —	100,0.

Die Krystalle schmelzen bei dem Erhitzen im wässrigen Flufs. Das entwässerte Salz erhitzt sich stark mit Wasser.

Ich will über noch einige chromsaure Salze einiges beifügen, was das bisher darüber Bekannte vervollständigt.

Chromsaures Natron. Dargestellt durch Glühen von Chromoxyd mit dem doppelten Gewicht salpetersauren Natrons, Filtriren, Abdampfen. Aus der Lösung schiefsen bei einer Temperatur, die dem Nullpunkt nahe liegt, durchsichtige hellgelbe Krystalle an, von der Form des Glaubersalzes. Diese Krystalle zerschmelzen schon bei der Wärme der Hand, sie geben ihr Wasser leicht ab (z. B. an Weingeist, mit welchem in Berührung sie sogleich undurchsichtig werden); sie sind ihrer grofsen Zerfliefslichkeit wegen nicht leicht vollständig von anhängender Feuchtigkeit befreit und zugleich noch durchsichtig zu erhalten. Ihre Zusammensetzung ist $NaO, CrO_3 + 10 H_2O$.

1) 2,764 Krystalle verloren beim Erhitzen 1,485 Wasser.
2) 1,054 „ „ „ „ 0,564 „

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
NaO, CrO_3 . .	1042,7 —	48,1 —	46,3 —	46,6
$10 H_2O$ . . .	1124,8 —	51,9 —	53,7 —	53,4
	2167,5 —	100,0 —	100,0 —	100,0.

Bei einer Temperatur von etwa 30° und darüber giebt das

Abdampfen der Lösung wasserfreies chromsaures Natron. Ich habe keine deutliche Krystalle erhalten.

Chromsaures Ammoniak, durch Zufügen von Ammoniak etwas im Ueberschufs zu Chromsäure, Abdampfen. — Kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen unter Feuererscheinung zerlegt werden, wobei Chromoxyd zurückbleibt. Die Zusammensetzung ist $N_2 H_8 O$, $Cr O_3$.

1) 0,413 lufttrocknes Salz liefs nach dem Glühen 0,206 Chromoxyd, entsprechend 0,268 Chromsäure.

2) 0,932 lange über Schwefelsäure getrocknetes Salz liefs nach dem Glühen 0,471 Chromoxyd, entsprechend 0,618 Chromsäure.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$N_2 H_8 O$	327,0 — 33,4	—	35,2 —	33,7
$Cr O_3$	651,8 — 66,6	—	64,8 —	66,3
	978,8 — 100,0	—	100,0 —	100,0.

Chromsaure Bittererde. Durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Chromsäure. Grofse citrongelbe Krystalle von der Form des Bittersalzes; spec. Gew. 1,660. Die Zusammensetzung ist $Mg O$, $Cr O_3 + 7 H_2 O$.

1) 1,720 Krystalle verloren beim Erhitzen 0,803 Wasser.

2) 2,076 „ „ „ „ 0,990 „

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
$Mg O$, $Cr O_3$	910,2 — 53,6	—	53,3 —	52,4
$7 H_2 O$	787,4 — 46,4	—	46,7 —	47,6
	1697,6 — 100,0	—	100,0 —	100,0.

Ich habe in dem Vorstehenden die specifischen Gewichte einiger chromsauren Salze angegeben, für welche die entsprechenden schwefelsauren Salze uns ebenfalls der Dichtigkeit nach

bekannt sind. Wo vollkommene Analogie, sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung nach Gewicht, als auch hinsichtlich der nach Volum (wie der Isomorphismus schliefsen läfst) stattfindet, da läfst sich allgemein die Betrachtungsweise anwenden, welche ich pag. 79. ff. und 179. ff. des vorhergehenden Bandes zunächst für analoge organische Verbindungen aufgestellt habe. Die Regelmäfsigkeit, welche an den angeführten Orten besprochen wurde, dafs nämlich analoge Paare vergleichbarer Verbindungen gleiche Differenz der specifischen Volume zeigen, finden wir in der That auch hier bestätigt. — Isomorph sind folgende Paare chromsaurer und schwefelsaurer Salze:

	Atomgew.		spec. Gew.		spec. Vol.	Diff.
Die krystallisirten Kalisalze:						
KO, CrO_3	1242	—	2,705 Kp	—	459	49
KO, SO_3	1091	—	2,662 Kp	—	410	
Die krystallisirten Kupferoxydsalze:						
$CuO, CrO_3 + 5H_2O$	1710	—	2,262 Kp	—	756	71
$CuO, SO_3 + 5H_2O$	1559	—	2,274 Kp	—	685	
Die krystallisirten Zinkoxydsalze:						
$ZnO, CrO_3 + 7H_2O$	1942	—	2,096 Kp	—	927	47
$ZnO, SO_3 + 7H_2O$	1792	—	2,036 Mohs	—	880	
Die krystallisirten Magnesiasalze:						
$MgO, CrO_3 + 7H_2O$	1698	—	1,660 Kp	—	1023	99
$MgO, SO_3 + 7H_2O$	1547	—	1,674 Kp	—	924	

Das Mittel für die Differenz der specifischen Volume ergäbe sich hier zu 66 bis 67, indefs mit anscheinend bedeutenden Abweichungen der einzelnen Resultate unter sich. Diese Abweichungen sind Versuchsfehlern (hauptsächlich durch das in den krystallisirten Verbindungen mechanisch eingeschlossene Wasser verursacht) zuzuschreiben; jede Unsicherheit in der Dichtigkeitsbestimmung übt aber hier einen um so gröfseren Einflufs auf das specifische Volum aus, da den meisten krystallisirten Verbindungen ein

sehr hohes Atomgewicht zukommt. Am sichersten scheint sich mir der Unterschied zwischen den specifischen Volumen analoger chromsaurer und schwefelsaurer Salze aus den Annahmen zu ergeben, welche ich §. 18. und 19. meiner Untersuchung *über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen* für die Zusammensetzung der wasserfreien schwefelsauren und chromsauren Salze aufgestellt habe. Insofern hiernach CrO_4 in mehreren Salzen mit dem specifischen Volume 228, SO_4 hingegen in den entsprechenden (nicht in allen) mit dem 186 enthalten ist, müssen überhaupt die chromsauren Salze ein um 42 gröfseres specifisches Volum besitzen, als die analogen schwefelsauren. — Einige direkte Bestimmungen dieser Differenz ergaben etwas abweichende Resultate, aber diese Abweichungen halten sich innerhalb der Gränzen der Versuchsfehler und der Verschiedenheit der Angaben verschiedner Beobachter. Diefs zeigt sich, wenn man die Abweichung der für zwei analoge Salze unmittelbar gefundenen Volumdifferenz von der eben angenommenen auf die Beobachtungen gleichmäfsig vertheilt und die nach dieser Correction berechneten specifischen Gewichte mit den beobachteten vergleicht. Wenn wir nämlich die nach der oben gegebenen Tabelle unmittelbar gefundenen specifischen Volume so abändern, dafs die Differenz für je Ein Paar = 42 wird, so erhalten wir folgende berechnete Gröfsen:

krystallisirtes	berechnetes spec. Vol.	spec. Gew.
Chromsaures Kali	456 —	2,724
Schwefelsaures „	414 —	2,635
Chromsaures Kupferoxyd . . .	741 —	2,308
Schwefelsaures „ . . .	699 —	2,245
Chromsaures Zinkoxyd . . .	924 —	2,102
Schwefelsaures „	882 —	2,032
Chromsaure Magnesia	994 —	1,708
Schwefelsaure „	952 —	1,625

Digitized by Google

Diese berechneten Dichtigkeiten weichen von den oben mitgetheilten Beobachtungen nur wenig ab, und die Abweichung verschwindet ganz, wenn man auf die Verschiedenheit der einzelnen Angaben über ein und dasselbe Salz Rücksicht nimmt. Seite 10. ff. des XXXVI. Bandes dieser Annalen und in meiner Untersuchung über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen finden sich die Angaben der verschiedenen Beobachter zusammengestellt. — In der letzteren Abhandlung habe ich die specifischen Volume von einigen der erwähnten Salze auf andere, sicherere, Weise berechnet; die dort gefundenen Resultate stimmen mit den eben abgeleiteten gut überein, mit Ausnahme der krystallisirten schwefelsauren Magnesia. Diese Abweichung rührt davon her, dafs die Dichtigkeit der wasserfreien Magnesiasalze überhaupt noch ziemlich unsicher bekannt ist, und in Folge dessen die in der Untersuchung über das spec. Gew. der chem. Verbin. für das specifische Volum des Magnesiums in seinen Verbindungen angenommene Zahl ebenfalls unsicher ist, und einer Abänderung bedarf.

Vorschläge zur baldigen Abhülfe des Blutegelmangels *);

von *Dr. Wagner.*

(Aus dem in Gotha erscheinenden allgemeinen Anzeiger der Deutschen.)

Es ist allen Aerzten drückend bekannt, dafs der Mangel der Blutegel — Hirudo medicinalis — und der hohe Preis der-

*) Die Vorschläge des Herrn Dr. Wagner, gestützt auf mehrjährige zuverlässige Beobachtungen, sind der gröfsten Beachtung würdig; wir nehmen den Aufsatz in die Annalen der gröfsern Verbreitung wegen auf, und wünschen, dafs an jedem Orte, in jeder Stadt, ähnliche Einrichtungen getroffen werden möchten, welche vollkommen geeignet sind, dem überall fühlbaren Mangel an diesen nützlichen Thieren auf die zweckmäfsigste Weise zu begegnen. Die Red.

Digitized by Google

selben deren Anwendung bei der Armuth dermalen fast ganz verbietet, mithin solche lediglich als Vorrecht der Bemittelten noch verbleibt. Sind 30 Blutegel nöthig, so macht diefs, nach dem Apothekerpreise, das Stück zu 3 Sgr., 3 Thaler. Manches arme Buschdorf in meinem Kreise besitzt zusammen nicht so viel Geld, geschweige denn ein einzelner, armer Kranker. Darum mufs die Sache unterbleiben, ginge auch das Leben dadurch zu Grunde.

Oftmals in so drückender Lage mich befindend, dachte ich auf Mittel und Wege, diesem Uebelstande wenigstens in meinem practischen Wirkungskreise Abhülfe zu verschaffen, was mir damit bald gelang, dafs ein mitleidiger Müller, mit Namen Buchholz, in meiner Nähe sich dazu hergab, in seinem Garten 2 Wasserbehälter, nicht von bedeutender Gröfse, nothdürftig so einzurichten, dafs das eine die durch Menschenblut gesättigten und zur Nachzucht am geeignetsten Blutegel, welche wenigstens im Jahre einmal sich voll gesogen haben müssen, wenn sie zur Fortpflanzung tüchtig seyn sollen, aufnahm, das andere aber lediglich diejenigen fafste, welche zum medicinischen Gebrauche im laufenden Jahre in Anwendung kommen sollten. Von nun an wurden von da aus alle Egel nur borgweise, gegen Erlegung von 1 Sgr. bis 1 Sgr. 3 Pf. ausgegeben, also mit der ausdrücklichen Bedingung, dafs sie nach geleistetem Dienste, mithin gehöriger Sättigung, von den Empfängern zurückgebracht werden mufsten, worauf sie in den Zucht- und Vermehrungsbehälter zurückgesetzt wurden, und darin ein Jahr lang und darüber ungestört verblieben, dann wiederum in dem zweiten Behälter Aufnahme fanden und, bei Gelegenheit auf gleiche Weise wiederum neu gesättigt, in den ersteren zurückspazierten. Nicht selten wurden von daher an ganz arme Leute oder an Freunde die nöthigen Blutegel ganz unentgeldlich, immer nur borgweise, ausgegeben, da der Besitzer ein gutwilliger, theilnehmender Mann ist und überhaupt bei der Sache keinen

Digitized by Google

sonderlichen Gewinn sucht. Zum Winter hin nimmt er so viel Egel heraus, als der ungefähre Winterbedarf erfordert, und hebt sie in Krügen auf, um sie stets zur Hand zu haben, weil sich der Egel, wie bekannt, schon im Spätherbst tief in den Moder versenkt und da nicht zu erlangen ist. Die gesättigten Rückkömmlinge gehen auch im Winter zu ihren Kameraden in den Zuchtteich Nro. 1. gleich zurück, oder werden bis zum Aufthauen in Kübeln oder Krügen einstweilen aufbewahrt.

Auf diese Weise verblieben die alten Zuchtegel und es fehlte in dieser Anstalt an jungem Nachwuchse nie. Dadurch bin ich auch bei der grofsen Theurung der Blutegel noch nicht wieder in die Verlegenheit gekommen, der Armuth dieses oft ganz unentbehrliche Heilmittel zu entziehen. Dabei waren die Egel von dort stets so kräftig, dafs ich künstliche Mittel nie nöthig hatte, sie zum Saugen zu bringen, was mit den theuren, oft unkräftigen Apotheker-Egeln häufig anf keinerlei Weise zu erzwingen ist, ja kaum noch, wenn man sie zuvor in Bier setzt und damit einigermafsen berauscht, möglich wird.

Eine Anstalt dieser Art im Kleinen empfehle ich allen meinen Herrn Collegen, so lange die Blutegel so theuer sind, um der Armuth im Nothfalle damit dienen zu können, die den Apothekerpreis nicht zu zahlen vermag, gleichwohl aber auch Hülfe und oft nöthiger, als der Reiche bedarf.

Dabei mufs ich jedoch bemerken, dafs von solcher Blutegel-Zuchtanstalt Schweine, Enten und Gänse, alle Raubfische, auch der kleine Stichling (Gasteorosteus aculeatus), selbst die Rofsegel, (Hirudo sanguisuga und nigrescens), denn sie ververschlucken auch kleine, weiche Wasserinsecten, wozu sich der ganz junge Egel gut eignet, — die Ratten (sowohl Mus rattus, als M. decumanus, hauptsächlich aber Mus amphibius, die die ganze Egelzucht in kurzer Zeit zerstören kann), — auch die Wasserspitzmaus, (Sorex fodiens) abzuhalten, und darin kein Flachs einrösten, noch das Hineinwerfen grofser Aasstücken zu

Digitized by

dulden ist. Schnupftaback und Salz verträgt der Egel auch nicht, daher dergleichen Dinge in Mafse auch nicht in die Zuchtbehälter kommen dürfen. Die Blutegel bekommen zuweilen auch die Knotenkrankheit, was eine fürchterliche Pest unter diesen Thieren ist, die gewaltig ansteckt. Wirft ein Schurke einige solche Egel hinzu, so kann man in kurzer Zeit um alle seine Egel kommen. Bei Gewittern mit starkem Platzregen, im Sommer, spazieren die Egel gern heraus und davon, wenn der Teich mit Rasen oder Schlamm umgeben ist; wefshalb eine Umzingelung mit einer kleinen Sandwelle in einiger Entfernung davon sehr nützlich ist, da sie deren gänzliches Davongehen verhindert. Wird das Wasser auf irgend eine Weise, bei warmen Tagen, in Bewegung gesetzt, so zieht der Egel instinctmäfsig, auch Nachts, dahin, weil er den Eintritt eines Blut haltenden Geschöpfs in seiner Nähe wittert. Mit Leinwand eng bekleidet, kann da ein Dieb alle Egel in einer warmen Nacht stehlen. Also gegen alle solche Dinge müssen die Blutegel-Zuchtbehälter sorgfältig Tag und Nacht geschützt seyn, wenn der Züchtler nicht Schaden und zuweilen seine ganze Anzucht schnell verlieren will.

Die Behälter müssen Thon- Lehm- oder Torfgrund und ähnlichen Randeinschlufs, doch nicht sehr hochuferig, und etwas Wasserpflanzen, besonders Kalmus, halten, auch mit Wiesen- oder wenigstens Rasenboden umzingelt seyn. Der Zu- und Abflufs mufs gering seyn und aus weichem, verschlagenem Wasser bestehen. Kalte Quellen gleich daran und gänzliche Baumumschattung taugen dabei nichts. Der Schatten der Wasserpflanzen genügt schon. Gehörig tief und moderig auf dem Grunde müssen die Behälter defswegen seyn, damit der Egel sich zum Winter tief hineinsenken und sich gegen das Erfrieren, nach seinem Instinct, schützen kann. Dennoch thut man wohl, wenn bei hartem Froste durch Aufeisen täglich Luft gegeben wird.

Aus dem Zuchtbehälter Nr. 1., wohin das Jahr zuvor die

Digitized by Google

durch Menschenblut gesättigten Egel kommen, darf vor Monat September (frühestens Ende August) kein Egel zum medicinischen Gebrauche und zur Uebersiedelung in den Behälter Nr. 2. genommen werden, weil sonst die Begattungs- und Cocons-Ausbildungszeit, wie das Auskommen der jungen Egel aus den Cocons gestört wird. Obgleich der Egel zwittergeschlechtlich ist, rottiren sich, worauf mein sel. Bruder, der vormalige Prediger Wagner zu Lebusa, schon vor dreifsig Jahren und länger aufmerksam gemacht hat, die Egel dennoch im Frühjahre, wenn die Wärme eintritt, an den Rändern, nie auf dem Grunde, in Klumpen zusammen, wo die Begattung erfolgt, sich zwischen ihnen Schaumklümpchen bilden, die nach und nach verhäuten, feinen Waschschwämmchen von der Gröfse der Seidenraupen-Cocons gleichen, eine Lehmfarbe annehmen und innerlich glatte Höhlen haben, die mit Eiweifsstoff gefüllt sind, worin sich nach und nach die kleinen, jungen Egelchen bilden und daraus Ende Julius oder August, zu 4 bis 16, zuweilen wohl noch mehrere, an dem einen spitzen Ende, indem sie es durchbohren, entschlüpfen.

Wäre bis daher nicht so höchst verschwenderisch, ja mörderisch mit den Blutegeln verfahren worden, sondern hätte man in allen Ländern die abgedienten Blutegel, statt weggeworfen und umgebracht, gesammelt und zur jungen Anzucht verwendet, so müfste aller Orten Blutegelüberflufs und Wohlfeilheit derselben statt Mangel und Theurung stattfinden. Und wird das Spiel noch einige Jahre so fortgetrieben, so läfst sich mit Sicherheit voraussetzen, dafs dieses ganze, höchst nützliche Thiergeschlecht gänzlich ausgerottet wird. Hier, wo vor 20 Jahren noch die Blutegel in solchem Uebermafse vorhanden waren, dafs Menschen und Thiere davor beim Wassereintritt sich nicht retten konnten, und junge Füllen nicht selten den Tod davon trugen, holen unsre Händler die Egel schon 100 Meilen weit und weiter herbei, ja ein Händler, vier Meilen von hier, gar schon aus Tscherkessien.

Digitized by Google

Auch dort, wie allenthalben, werden sie zu Ende gehen, wie unsere Brettklötzer, wenn die verwüsterische Blutegel- und Holzwirthschaft so fortdauert und beiden nicht bald Einhalt geschieht. Mit der Blutegelangelegenheit läfst sich der Sache jedoch in einigen Jahren wiederum abhelfen, wenn von nun an im Ganzen mit der Anzucht, wie oben gedacht, verfahren wird, weil die jungen Egel in einigen Jahren wiederum herangewachsen sind und die alten verbleiben; allein mit den Brettstöcken wird die Sache langsamer hergehen, wenn alles alte Holz vergriffen ist, wozu der Zuschnitt da ist, besonders wenn es auf den Eisenbahnen nicht Steinunterlagen verrichten können und da nicht, statt Holz oder Holzkohlen, andere brennbare Stoffe genügen.

Kurz, so grofs und so krebsartig der Schaden mit den Blutegeln auch zu seyn scheint, so ist er doch in einigen Jahren zu heilen; aber nicht anders, als wenn im ganzen Lande, wo es sich nur irgend schickt, Zuchtanstalten auf vorgedachte Weise grofsartig eingerichtet werden und von nun an kein einziger benutzter Blutegel mehr weggeworfen wird, sondern alle in die Anzuchtanstalten zurückkehren, sie seyen grofs oder klein. Geschieht das nicht, so können, giebt es auch noch so viele künstliche Anzuchtanstalten im Lande, doch nicht so viel brauchbare Blutegel gewonnen werden, als der Verbrauch erfordert, weil alle Mutterregel verloren gehen. Der neue Zuwachs mufs immer geringer werden und endlich gar aufhören, zumal ein schneller, kräftiger Nachwuchs, ohne Futter, nicht denkbar ist, Man schlachte doch alljährlich alle zuchtfähigen Mutterschafe in einer Schäferei, wie lange wird und kann sie da, auch beim besten Futter, bestehen, und wenn sie noch so stark an Zahl ist? — Bei den Blutegelzuchten, mit Wegfall des Hinzukommens der durch Menschenblut getränkten Egel, fehlt es mithin noch obendrein an Fütterung. Gleichwohl mufs der Egel, wie schon gedacht, wenigstens alljährlich einmal sich voll und satt gesogen haben, wenn er gehörig gedeihen, wachsen und sich fortpflan-

Digitized by Google

zen soll. Wie ist das ohne Rückgabe der benutzten, mithin auf naturgemäfsem Wege gehörig gesättigten möglich? — Fütterungen durch mit Blut gefüllte feine Blasen, oder damit getränkte Schwämme oder halb und halb gefüllte Gefäfse, auf dem Wasser oder auf irgend eine Weise schwimmend angebracht, oder, was mit ersteren gut angeht, hineingeworfen, thun das nicht, sondern geben nur eine höchst unnatürliche Nahrung ab, die die Egel gar nicht annehmen, oder die, wenn sie es thun, ihnen mehr schadet, als nützt, weil das Blut schnell in Fäulnifs übergeht. Auch Viehtränken ersetzen es nicht und thun dabei durch Zertreten und Herausschleppen oft noch Schaden. Froschblut und Blut von schuppenlosen Fischen reicht gleichfalls nicht zu, wo sich Egel in Masse befinden. Genug, wenig Egel und dazu noch Jämmerlinge können auf diese Weise nur gezogen werden; dagegen, wenn die Sache nach meinen Vorschlägen eingerichtet wird, man naturgemäfs und ohne kostspieligen Aufwand nicht allein kräftige Blutegel, sondern auch Ueberflufs an denselben gewinnt, womit dem gewaltigen Mangel derselben bald gesteuert seyn mufs, indem Zuchtegel und Nachkommenschaft zugleich am Leben verbleiben, mithin deren Vermehrung bald ins Unendliche gehen wird. Man denke sich nur diese Vervielfältigung einige Jahre lang fort.

Meine Erfahrung im Kleinen giebt mir die Ueberzeugung, dafs wenigstens in 10 Jahren die Sache auf dem alten Fufs stehen und wir Egel im Ueberflusse besitzen, mithin das Geld dafür nicht mehr aus dem Lande zu schleppen nöthig haben werden, vorzüglich, wenn die Anzüchter klug handeln und die junge, nur irgend zum Saugen fähige Brut gleichfalls, wenn auch unentgeldlich, zur Benutzung bei Kindern verborgen, weil sie damit wenigstens noch einmal so schnell heranwachsen, als aufserdem, und an Kraft sehr gewinnen. Dabei gebe ich gern zu, dafs diese meine Vorschläge noch vielfältige Abänderung und Verbesserung, kurz noch die gehörige Politur bedürfen.

Digitized by

Die Hauptsache aber ist und bleibt immer: alle alten, benutzten Egel sind nicht wegzuwerfen, sondern zur ferneren Anzucht und Fortpflanzung zu benutzen!

Will man dermalen auch Alles mit Wasser, was wohl jeder Arzt als treffliches Gesundheiterhaltungs- und Heilmittel anerkennt, heilen, so hält diefs die Probe doch nicht, was kürzlich Dr. Beez zu Gotha durch seinen trefflichen Aufsatz über Hydropathik auf eine höchst ansprechende, bescheidene und doch sehr klare Weise auseinandergesetzt hat. Darum bedürfen wir auch aufserdem noch fernerweit andere kräftige Heilmittel, wozu die Blutegel jedenfalls mit gehören. Mithin ist es aller Aerzte Pflicht, dahin mitzuwirken, dafs deren begonnene gänzliche Ausrottung nicht vollzogen werde, wozu ich alle meine Herrn Collegen hiermit ergebenst in Anspruch nehme und denselben solche Egelanzuchten im Kleinen wenigstens sehr empfehle, im Falle sich ihnen irgend Gelegenheit dazu darbietet.

Neues Platinsalz.

Bei Untersuchungen über die Cyanverbindungen des Platins und Iridiums hat Herr Knop*) ein neues sehr merkwürdiges Platinsalz entdeckt, mit dessen näherer Untersuchung er noch beschäftigt ist. Es entsteht aus dem Gmelin'schen Doppelcyanür und ist ebenfalls ein Doppelcyanür mit Cyankalium. Es krystallisirt in feinen Prismen und ist durch seinen vollkommen kupferrothen Metallglanz ausgezeichnet, es sieht ganz wie metallisches Kupfer aus. Indessen unter dem Mikroskop sieht man, dafs die Krystalle mit blafsgrüner Farbe durchscheinend sind. Es ist in Wasser leicht und ohne Farbe löslich. W.

*) Dieses Salz ist, wie aus einer brieflichen Mittheilung hervorgeht, gleichzeitig von Professor Erdmann entdeckt worden. J. L.

Digitized by Google

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin.

Die in mehrfacher Hinsicht schon beobachtete Analogie in dem Verhalten der organischen Basen mit dem des Kali's oder Ammoniaks in ihren Salzverbindungen, die sich namentlich darin deutlich ausspricht, dafs alle bis jetzt untersuchten organischen Basen mit Platinchlorid ein, meistens schwerlösliches Doppelsalz bilden, liefs vermuthen, dafs sich diese Analogie auch auf die Fähigkeit derselben ausdehne, sogenannte Alaune zu bilden. Ich überliefs Auflösungen der schwefelsauren Salze mehrerer organischer Basen (Chinin, Cinchonin und Brucin) mit Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Eisenoxyd, in den richtigen Atomverhältnissen, der freiwilligen Verdunstung, in lose bedeckten Bechergläsern. Nach mehreren Monaten hatten sich in dem Gefäfs, in welchem sich schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Eisenoxyd befand, kleine, aber vollkommen regelmäfsige, sehr leicht erkennbare, farblose Octaeder gebildet, die, wie eine nähere Untersuchung auswies, Chinin und Eisenoxyd enthielten. Ihr Geschmack war, nach dem Abspülen mit kaltem Wasser, stark bitter, beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzten sie sich, wie eine organische Materie, und nach dem Glühen hinterblieb ein Rückstand von Eisenoxyd. Die Quantität der erhaltenen Krystalle war zur Analyse nicht hinreichend. — In den übrigen Bechergläsern waren die schwefelsauren organischen Basen für sich herauskrystallisirt. H. Will.

Regeneration von Essigsäure aus der Chloressigsäure;

von *Melsens*.

Das Verfahren, dessen sich Melsens zur Umwandlung der Chloressigsäure in Essigsäure bediente, ist folgendes: Man bringt

Digitized by

Kaliumamalgam, das ohngefähr 150 Th. Quecksilber und 1 Th. Kalium enthält, in eine wässrige Auflösung von Chloressigsäure oder chloressigsaurem Kali, wo sogleich die Temperatur des Gemenges beträchtlich steigt; wenn die wässrige Auflösung concentrirt ist, so bildet sich eine reichliche Menge Salz, die anfangs saure oder neutrale Flüssigkeit wird stark alkalisch und wenn man einen geringen Ueberschufs von Chloressigsäure im Verhältnifs zu der Menge des Kaliumamalgams nimmt, so entwickelt sich während der Dauer des Versuchs keine Spur Gas.

Man leitet nun in die, über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit, Kohlensäure und verdampft zur Trockene. Durch wiederholte Behandlung der Salzmasse mit Alkohol erhält man ein Salz, welches alle Eigenschaften des essigsauren Kalis besitzt. Der im Alkohol unlösliche Rückstand enthält viel Chlorkalium und kohlensaures Kali.

Die Reaction läfst sich erklären, wenn man annimmt, dafs 6 At. Wasser zersetzt wurden; 3 Aeq. des freigewordenen Wasserstoffs treten an das Chlor der Chloressigsäure und bilden Salzsäure, die mit dem entstandenen Kali 3 Aeq. Chlorkalium erzeugt. Die 3 anderen Aeq. Wasserstoff treten in die Essigsäure ein. Man hätte alsdann:

$$C_4\ Cl_6\ O_3,\ H_2O + 6\ aq. + 6\ K = C_4\ H_6\ O_3,\ KO + 3\ K\ Cl_2 + 2\ KO + 4\ aq.$$

Man kann auch annehmen, dafs das Chlor von dem Kalium direkt aufgenommen wird, und dafs nur 3 Aeq. Wasser zersetzt werden.

(Journ. de pharm. 1842. T. I. p. 157.)

Ausgegeben am 30ten April 1842.

Digitized by Google

Einrichtung der Stuben (mit 6 Fässern auf ein tägliches Quantum Essig von etwa 1½ Ohm) hat man sich von dieser Grenze weniger fern gehalten, als es nothwendig scheint.

Der Wiedergewinnung der Weingeistdämpfe durch Verdichtung endlich hat man bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Dem Takt und der umsichtigen Gewandtheit der Engländer, welche dieses Volk immer bewiesen hat, wenn es sich darum handelt, der Anwendung fähige wissenschaftliche Grundsätze oder Erfahrungen praktisch auszubeuten; der Fertigkeit, die industriellen Kräfte, den in der Natur des Gegenstandes liegenden Bedingungen mit dem gröfsten Effect auf die einfachste Weise anzupassen; mit einem Wort, der aufserordentlichen Geschicklichkeit in der „Kunst zu Fabriciren," welche man in jedem englischen Etablissement zu bewundern Gelegenheit hat, ist es gelungen, alle Schwierigkeiten mit Erfolg zu überwinden, denen man bei der Schützenbach'schen Essigfabrikation begegnet. Ein Blick auf die Art des Betriebs, wie man sie gegenwärtig in jenem Lande befolgt, mag davon überzeugen.

Bekanntlich ist die Darstellung des Essigs aus Branntwein *unmittelbar*, in Folge des Preises und der hohen Besteurung des letzteren (in England) unzulässig. Die trockene Destillation des Holzes war bisher eine Hauptquelle für den Essigbedarf der brittischen Inseln und wurde lediglich zu diesem Zwecke in weitläufigen Etablissements vorgenommen. Kosten und Schwierigkeit liegen hauptsächlich in der langwierigen und umständlichen Reinigung. Die englische Schnellessigfabrikation, welche man angefangen hat, jener zu substituiren, beruht nun auf dem Verhalten des Stärkemehls gegen Säuren, welche dieses in Zucker umwandlen. Man geht also nicht vom Branntwein aus, wie bei uns, sondern von der Stärke und hat somit 2 Stadien mehr zu durchlaufen, des Zuckers, Alkohols und Aldehyds bis zur Essigsäure. Das natürlichste war nun, die aus der Stärke dargestellte

gegohrne Zuckerflüssigkeit von der Schwefelsäure durch Destillation zu trennen. In diesem Falle würde aber das Destillat von der Behörde sogleich als Branntwein deklarirt und der Steuer unterworfen werden. Man trennt daher die Schwefelsäure nicht von der geistigen Flüssigkeit, sondern läfst alles zusammen den Essigprocefs durchlaufen, um erst den fertigen Essig von der Schwefelsäure abzudestilliren, was natürlich im Wesentlichen jenes Prozesses nichts ändert. Die gebräuchliche Methode der Essigbildung ist die Schützenbach'sche und die Einrichtung folgende.

Ein sehr grofses, schwach konisches Fafs, am Boden 14, oben 15 Fufs weit, bei 13 Fufs Höhe, liefert täglich dieselbe Essigmenge, welche bei uns in derselben Zeit von 6 Fässern (8′ hoch 4′ weit) abgenommen wird. Man darf nicht übersehen, welchen Vortheil ein derartiges Fafs schon durch das gröfsere Verhältnifs des Inhaltes zum Umfange gewährt; die Oberfläche des letztern ist nämlich nicht gröfser, als die der 6 gewöhnlichen Essigbildner zusammengenommen (das englische hat 611 Q. F., die 6 zusammen 603 Q. F.), dagegen übertrifft sein Inhalt (2145 C. F.) 3,5mal den Gesammtgehalt der 6 andern (603 C. F.). Eine nothwendige Folge davon ist das bessere Zusammenhalten der Wärme; in der That geschieht die selbstständige Erwärmung des Fasses so vollkommen, dafs man das Lokal zu heitzen niemals nöthig hat, wobei das mildere Klima Englands allerdings nicht ohne Einflufs ist. — Seiner Höhe nach ist ein solches Fafs durch einen falschen Boden, etwa 2,5 Fufs über dem wirklichen in 2 Abtheilungen getheilt; die obere ist mit kleinen Holzabschnitten angefüllt, die untere ist zum Auffangen der Mischung bestimmt. — In einer gewissen Höhe (um hinreichend Fall zu erzeugen) über dem Fafs ist das Reservoir für die Mischung angebracht; ein Rohr steigt daraus senkrecht nieder, geht durch eine weite Oeffnung des Fafsdeckels und trägt unterhalb desselben (des Deckels) ein Kreuz aus 2 Röhren,

Digitized by Google

deren Länge etwas weniger als der Durchmesser des Fasses beträgt. Jede der drei Röhren ist senkrecht auf die beiden andern gerichtet; die 2 letztern liegen horizontal wenige Zoll über den Holzabschnitten unter dem Deckel. Die Enden der Röhren sind überall geschlossen und der einzige Ausweg, welchen man der darin herabfliefsenden Mischung gelassen hat, ist eine Reihe kleiner Oeffnungen, welche an der unteren Seite des Kreuzes längs der Axe der Röhren angebracht sind. Das Röhrenkreuz selbst ist in dem oben befindlichen Behälter drehbar und wird mittelst der Betriebskraft (Dampfmaschine) in einer langsamen Rotation um die Axe des senkrecht absteigenden Rohrs erhalten. Die Mischung entströmt nur in dünnen Strahlen der untern Fläche des Kreuzes und besprengt nach und nach gleichmäfsig, so wie die Axendrehung erfolgt, die ganze Oberfläche der Spähne oder vielmehr Holzabschnitte. Dafs eine solche Vorrichtung den Zweck der gleichmäfsigen Zertheilung besser erfüllt, als die gewöhnlichen Siebbütten, ist einleuchtend; sie ist ganz dieselbe, welche die englischen Brauer anwenden, um Malz zu infundiren. Die Mischung geht also nacheinander aus dem Reservoir in den Besprengapparat, von da durch die Späne, sammelt sich im untern Raum des Fasses, um nach oben zurückgepumpt zu werden, worauf sie ihren Weg von neuem beginnt.

Nicht minder vortheilhaft ist der Luftzufluſs in den Fässern etablirt. Die Lufterneuerung geschieht nämlich nicht nach dem Prinzip der Kamine, sondern in umgekehrtem Sinne von oben nach unten, mittelst einer hydraulischen Pumpe. Was den Eintritt der Luft betrifft, so geschieht dieser durch dieselbe Oeffnung im Deckel, durch welche das Zufluſsrohr der Mischung eintrifft, indem jene, viel weiter als der Röhrendurchmesser, dafür einen Zwischenraum läfst. Die Luftpumpe besteht im wesentlichen aus zwei in einen Wasserbehälter umgestülpten Gefäfsen (sie sind an den übrigen Seiten durch die Wände, gegen unten aber durch den Wasserspiegel geschlossen), welche durch die

Digitized by

(Dampf-) Kraft abwechselnd bis fast über den Spiegel des Sperrwassers gehoben und wieder gesenkt werden, so dafs beide in jedem Moment genau die entgegengesetzte Stellung einnehmen. Beim Aufsteigen wird also die Luft streben in das Gefäfs einzudringen, beim Niedergehen daraus zu entweichen. Vermöge der ganzen Disposition wird nun zur Erfüllung des aufsteigenden Gefäfses Luft mitten aus dem Fafs verwendet und beim *Niedergehen genöthigt, durch das Sperrwasser zu entweichen.* Dicht unter dem falschen Boden nämlich ist seitwärts durch die Dauben ein Luftsaugrohr eingelassen, welches bis zum Centrum des Fasses ragt, um dort auszumünden; damit die saugende Wirkung sich mehr über den Querschnitt des Fasses ausbreite, ruht über dieser Mündung (parallel mit dem Boden) eine Scheibe von Holz von etwa 5′ Durchmesser, welche zugleich das herabträufelnde Essiggut verhindert, in das Luftrohr zu gelangen. — Der aufser dem Fafs befindliche Theil desselben geht nach der hydraulischen Pumpe, um sich vor derselben in 2 Schenkel zu theilen, von denen jeder in den Boden eines der Aspirationsgefäfse mittelst eines nach innen sich öffnenden Ventiles eintritt. Neben diesem ist ein zweites Ventil, aber mit entgegengesetzter Bewegung angebracht, und zwar so eingerichtet, dafs es sich erst dann öffnet, wenn es unter den Wasserspiegel getreten ist. Das Spiel dieses einfachen Mechanismus ist von selbst verständlich. Beim Aufsteigen tritt die Luft aus dem Fafs in das Saugrohr und füllt das Gefäfs, nach vollbrachtem Niedergang läfst das zweite Ventil die aufgesaugte Luft durch das Wasser entweichen. Während sich das erste Gefäfs füllt, ist das zweite im Entleeren begriffen, die Pumpe wirkt also stetig.

Die Vortheile einer solchen Einrichtung liegen auf der Hand; die durch die Alkoholverwesung entwickelte Wärme wird viel vollständiger zusammengehalten. Die Zertheilung der Mischung ist vollkommen gleichförmig und ohne Unterbrechung. Ferner hängt die Ventilation des Bildners nicht von seinem Wärme-

zustand ab und kann mit Leichtigkeit so regulirt werden, wie es der Zuflufs der Mischung erfordert.

Alle Weingeistdämpfe werden in dem Sperrwasser verdichtet und bleiben darin zurück; da man nun dieses zur Anfertigung der Mischung benutzt, so wird der verdunstete Weingeist zu Gute gemacht und der Verlust, der bei dem gewöhnlichen Verfahren 7—10 pCt. beträgt, auf 0 reducirt.

Zur Beurtheilung des Ganges der Säurung untersucht man die Fähigkeit der aspirirten Luft, die Verbrennung zu unterhalten. Ein Lunten aus Bindfaden, den man mit Bleizuckerlösung imprägnirt und getrocknet hat, mufs nämlich angezündet, darin gerade verlöschen. Findet das Gegentheil statt, so vermehrt man die Thätigkeit des Aspirators. In der Regel ist die Luft so weit entsauerstofft, dafs der erste Fall eintritt, niemals aber ist sie es so wenig, dafs ein gewöhnlicher Bindfaden darin weiter glimmt. Es kann also die Luft nur mit einem unbedeutenden Sauerstoffgehalt austreten, also auch wenig, oder keine überschüssige Luft durch das Fafs streichen.

Der Essig wird in dem Bildner unmittelbar fertig, d. h. auf den dort gebräuchlichen Gehalt von 5,5 pCt. Essigsäurehydrat gebracht und ohne weitere Lagerung dem Handel übergeben.

Es kann kaum bezweifelt werden, insofern schon eine geringe Betriebskraft ausreicht, dafs wenigstens unsre gröfseren Fabriken nach dieser Einrichtung mit Vortheil betrieben werden können. Wo man dagegen den Essig nur nebenbei und in kleinem Maafsstabe producirt, sind die Verhältnisse natürlich anders.

Beitrag zur Kenntnifs des Ceriums;

von *A. Beringer.*

Die Endeckung des Lanthans hat eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Ceriums und überhaupt eine neue Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers und seiner Verbindungen im lanthanfreien Zustande nothwendig gemacht. Ich habe diese Aufgabe, unter der Leitung des Herrn Prof. Wöhler, wenigstens in Bezug auf einige der wichtigeren Punkte zu lösen gesucht. Es wäre hierbei von Interesse gewesen, zur Vergleichung auch die entsprechenden Verhältnisse des Lanthans, von dem noch so wenig bekannt ist, mit in die Untersuchung zu ziehen; indefs verbot diefs die Rücksicht auf den Entdecker dieses Körpers, dessen eigene, längst erwartete Mittheilungen darüber, wie man hoffen darf, recht bald erscheinen werden.

Das Ceroxyd, welches zu diesen Versuchen diente, war aus Cerit dargestellt. Die Reinigung von fremden Beimischungen geschah auf verschiedene Weise. Ich betrachtete es als lanthanfrei, nachdem es im geglühten Zustande längere Zeit mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt worden war und diese Säure aufhörte, daraus ferner etwas auszuziehen. Wie zu erwarten war, ergab sich im Allgemeinen, dafs die lanthanfreien Cerverbindungen von den lanthanhaltigen kaum zu unterscheiden sind. Was das Atomgewicht des lanthanfreien Ceriums betrifft, so glaube ich aus meinen Versuchen schliefsen zu können, dafs es höher ist, als das des lanthanhaltigen, nämlich = 577,0.

Ein Theil des Oxyds wurde auf folgende Weise dargestellt: der gepulverte Cerit wurde mit Königswasser erhitzt, die erhaltene Lösung zur Abscheidung der Kieselerde zur Trockne verdunstet, die Masse wieder in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoffgas, Kupfer und Wismuth gefällt. Zur Abscheidung des Eisens wurde hierauf die Lösung mit Chlor behandelt, mit

kohlensaurem Natron neutralisirt und mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Das gefällte Eisenoxyd wurde abfiltrirt und das Ceroxydul dann durch überschüssig zugesetztes Ammoniak gefällt, wobei Kalkerde und Kobaltoxyd aufgelöst blieben. Der Niederschlag wurde rasch abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen lieferte er ein dunkel zimmtbraunes Oxyd, welches zur Ausziehung des Lanthanoxyds mehrere Tage lang mit sehr verdünnter Salpetersäure macerirt und nachher gut ausgewaschen wurde. Es löste sich leicht und vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf.

Da das Mineral, um durch Königswasser vollständig zerlegt zu werden, höchst fein gepulvert und wiederholt mit neuer Säure behandelt werden mufs, so schien es mir vortheilhafter, die Aufschliefsung durch concentrirte Schwefelsäure zu bewirken. Es ist hiebei nöthig, dafs die Säure gleich anfangs im grofsen Ueberschufs zugesetzt werde; denn nimmt man nur so viel, dafs das gepulverte Mineral damit angerührt, einen dicken Brei bildet, so erstarrt dieser nach wenigen Minuten unter starker Erhitzung zu einer steinharten Masse, die sich nur sehr schwierig wieder in Wasser aufweichen läfst. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der Säure ist das Mineral vollständig zersetzt; man läfst erkalten, und zieht die schwefelsauren Salze mit Wasser aus. Wärme mufs hiebei, aus nachher anzugebenden Gründen, vermieden werden. Die schwefelsaure Lösung wurde, ohne vorher neutralisirt zu seyn, mit schwefelsaurem Kali in der Kälte gesättigt, was man bekannterweise am besten dadurch erreicht, dafs man Krystallkrusten dieses Salzes in die Flüssigkeit hängt, die gebildeten Kalidoppelsalze wurden abfiltrirt, und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. Um hieraus die beiden Oxyde rein abzuscheiden, wurde das Gemenge theils mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt, oder es wurde, innig mit Kohle gemengt, einer heftigen Weifsglühhitze ausgesetzt, das

Digitized by Google

Schwefelkalium mit Wasser ausgelaugt und das Cer-Lanthan-Sulfuret in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Durch Verdunsten, Glühen des Salzes und Behandeln des Oxyds mit verdünnter Salpetersäure wurde das Ceroxyd von Lanthanoyd befreit.

Cerium. Um die widersprechenden Angaben von Vauquelin, Laugier, Berthier und Andern über die Reducirbarkeit des Ceriums durch Kohle zu prüfen, wurde lanthanfreies Ceroxyd, mit einer berechneten Menge Kohle vermischt, in einem Kohlentiegel eine Stunde lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. Das Oxyd zeigte keine Spur von Reduktion, erschien aber unter dem Mikroscop zu durchscheinenden gelblichen Theilchen zusammengesintert.

Ich befolgte nun die gewöhnliche Methode, aus wasserfreiem Chlormetall mittelst Kalium oder Natrium das Cermetall zu erhalten. Bekanntlich läfst sich das Chlorcerium nicht durch Abdampfen entwässern, wefshalb Mosander das Schwefelcerium zur Darstellung von wasserfreiem Salz anwandte. Da es ihm nie glückte, auf diese Weise völlig reines Metall zu erhalten, so wnrde das Verfahren dahin abgeändert, dafs eine Chlorceriumlösung mit Salmiak versetzt, zur Trockne verdampft, und durch Erhitzen der Salmiak verjagt wurde. Die Verflüchtigung desselben geschieht am besten in einem sauerstofffreien Gase, weil sich das Chlorcerium an der Luft unter Entwickelung von Chlorgas sehr leicht zersetzt. Ich erhitzte das Gemenge in einer Glasröhre, während ich einen raschen Strom von trocknem Chlorgas durchleitete. Das zurückgebliebene halb geschmolzene Cerchlorür löste sich vollkommen in Wasser, war also frei von basischem Salze. Die Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf das wasserfreie Chlorür ist, wenigstens bei Anwendung des letzteren, nicht bemerkbar; sie geht ohne Feuererscheinung vor sich und kann in einem Glasrohr vorgenommen werden. Man legt in das zugeschmolzene Ende eines etwas starken Glasrohrs eine Kugel von Natrium, darauf eine Lage von Cerchlorür, dann wie-

der Natrium und so fort, und erhitzt dann das Rohr zwischen Kohlenfeuer bis zum vollen Glühen und anfangendem Erweichen. Seine innere Fläche wird dabei schwarzbraun, von reducirtem Silicium, welches sich aber nicht ablöst. Nach dem Erkalten zerschneidet man das Rohr in mehrere Stücke und wirft sie in ein grofses Glas voll ganz kalten Wassers, wobei sich das noch freie Natrium oxydirt, das gebildete Chlornatrium sich auflöst und das Cerium sich als ein schweres graues Pulver abscheidet. Man wäscht es wiederholt und rasch mit kaltem, kohlensäurefreiem Wasser, entfernt dabei das etwa gebildete leichtere, flockige Oxyd durch Abschlämmen, wäscht es zuletzt mit Alkohol ab und läfst es rasch trocknen.

Das von Mosander dargestellte, lanthanhaltige Cerium war ein chocoladebraunes Pulver. Das reine Cerium dagegen ist grau, sieht ganz wie Pulver von Platinschwamm aus und wird unter dem Polirstahl metallglänzend. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzendem Feuer und lebhaftem Funkensprühen zu braunem Oxyd. Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffentwickelung, jedoch nur sehr langsam, so dafs man bei seiner Darstellung durch die Behandlung mit Wasser nur wenig verliert. Bei Siedhitze geht diese Oxydation viel lebhafter vor sich. Es verwandelt sich dabei in flockiges Oxyd-Oxydulhydrat. Ebenso oxydirt es sich nach und nach auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft, sowie mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren. Es verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlor-, Brom- und Schwefelgas.

Ceroxydul-Oxyd. $Ce\,O + 4\,Ce_2\,O_3$. 3,995 reinen Ceroxyds in Wasserstoffgas heftig geglüht, verloren 0,047 = 1,176 pCt. Sauerstoff, was vollkommen der obigen Formel entspricht. — Schon beim Erhitzen über der Flamme einer Spirituslampe verliert das Ceroxyd in einem Strom von Wasserstoffgas seine Farbe, aber der Gewichtsverlust ist so unbedeutend, dafs er nicht durch die Waage nachweisbar ist.

Die Farbe des reinen Oxyduloxyds ist nicht verschieden von der des lanthanhaltigen. Verdünnte Säuren nehmen daraus das Oxydul auf mit Hinterlassung des Oxyds.

Cerchlorür. Die Bereitung des wasserfreien Salzes wurde schon oben angegeben. Bei einem Versuche, durch Glühen von Ceroxyd in Chlorgas wasserfreies Salz darzustellen, erhielt ich eine geschmolzene krystallinishe Masse, die aus Cerchlorür und unverändertem Oxyd bestand. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs sich durch eine lange fortgesetzte Einwirkung alles Oxyd in Chlorür werde verwandeln lassen, dafs es sich also in dieser Beziehung wie die Alkalien und alkalischen Erden verhält. Aufser diesem nicht flüchtigen Cerchlorür hatte sich noch ein gelblich weifses Sublimat gebildet, das mit Wasser eine trübe Auflösung gab. In der Absicht, mehr davon zu gewinnen, mengte ich bei einem zweiten Versuch das Oxyd mit Kohle, und setzte die Operation so lange fort, als sich noch etwas verflüchtigte. Gleichwohl blieb die Menge nur sehr gering, und ich konnte mich nur überzeugen, dafs es kein anderes Metall als Cerium enthielt. Aus seinem Verhalten gegen Wasser zu schliefsen, ist es ein flüchtiges Oxychlorür.

Das wasserhaltige Cerchlorür erhält man nur schwierig in ausgebildeten blafs rosenrothen Krystallen; gewöhnlich sind sie undeutlich treppenförmig aneinander gereiht.

Beim Erhitzen derselben entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein Oxychlorür zurück, das selbst in Säuren unlöslich ist. Bei stärkerem Glühen wird auch dieses zersetzt, und der Rückstand ist reines Ceroxyd.

4 Analysen einer durch Auflösen von kohlensaurem Ceroxydul in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen neutralen Flüssigkeit gaben folgende relative Mengen von Ceroxyd und Chlorsilber:

1)	0,5755	Ce_2	O_3	:	1,419	Ag	Cl_2
2)	0,6715	„	„	:	1,6595	„	„
3)	1,130	„	„	:	2,786	„	„
4)	0,5366	„	„	:	1,3316	„	„

Digitized by Google

welche entsprechen:

	I.	II.	III.	IV.
Ce =	56,609	56,543	56,609	56,426
Cl =	43,391	43,457	43,391	43,575
	100,000	100,000	100,000	100,001.

Nimmt man das Mittel aus I., II. u. III., so ergiebt sich für das Atomgewicht des Ceriums die Zahl 576,97.

Das wasserhaltige Chlorlanthan krystallisirt ähnlich wie das Chlorcerium.

Cercyanür. Versetzt man die Lösung eines Ceroxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht ein schleimiger weifser Niederschlag von Cercyanür, der aber schnell unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure in ein Gemenge von Ceroxydul-Oxydhydrat übergeht.

Cerjodür. Die Auflösung des Ceroxyduls in Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Abdampfen durch Ausscheidung von Jod. Nach dem Glühen der trocknen Masse bleibt reines Ceroxyd.

Cersulfuret. Durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen wurde ein rothbraunes sammtartig anzufühlendes Pulver erhalten, dafs sich ohne Rückstand in verdünnten Säuren löste.

1,198 desselben gaben 1,120 $Ce_2 O_3$ = 74,138 pCt. — das Atomgewicht hieraus berechnet wäre 576,69.

Das auf gleiche Weise bereitete Schwefellanthan ist citrongelb.

Durch Schmelzen von Ceroxyd mit seinem dreifachen Gewicht Schwefelnatrium und Auslaugen der Masse mit Wasser erhielt ich ein grünlich gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. — Das entsprechende Schwefellanthan war von mehr feuriger Farbe, als dafs mit Schwefelkohlenstoff erhaltene, und zeigte sich unter dem Mikroscop ebenfalls aus durchscheinenden Krystallen bestehend.

Digitized by

Salpetersaures Ceroxydul. Die Auflösung zeigte beim Abdampfen zur Syrupconsistenz keine Anlage zur Krystallisation.

Schwefelsaures Ceroxydul. Das lanthanfreie Salz verhält sich ganz ähnlich dem lanthanhaltigen. Es krystallisirt, jenachdem die Flüssigkeit freiwillig oder rasch verdunstet, in zwei verschiedenen Formen; gewöhnlich erhält man es in kleinen Prismen von blafs rosenrother Farbe. Dieselbe ist den Ceroxydulsalzen überhaupt eigenthümlich, und rührt weder von Mangan, noch von Kobalt her. Selbst das aus Cerchlorür durch Ammoniak gefällte Oxydulhydrat ist bisweilen blafs rosenroth gefärbt. Durch heftiges Glühen von Ceroxyd mit kohlensaurem Kali und Salpeter bildete sich keine Spur von mangansaurem Salz. Würde die Farbe von Kobalt herrühren, so könnte Ammoniumsulfhydrat in den Lösungen der Ceroxydulsalze unmöglich einen weifsen Niederschlag hervorbringen, um so weniger, als sie, namentlich nach längerem Kochen der Lösungen, oft sehr intensiv ist. Wird eine Auflösung des schwefelsauren Ceroxyduls erhitzt, so scheidet sich ein Salz mit geringerem Wassergehalt ab, das sich nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit nur sehr langsam wieder in Wasser löst; daher beim Ausziehen des mit Schwefelsäure behandelten Cerits Wärme vermieden werden mufs. Otto fand den Wassergehalt dieses Salzes $1\frac{1}{2}$ Atomen entsprechend; aber in den durch langsames Abdampfen erhaltenen Krystallen fand er 3 Atome. Ich erhielt dieselben Resultate:

1) 1,379 des wasserfreien Salzes gaben 0,8495 $Ce_2 O_3$ und 1,711 $Ba O, S O_3$.

2) 1,276 des wasserfreien Salzes gaben 0,7875 $Ce_2 O_3$ und 1,580 $Ba O, S O_3$.

3) 1,246 des wasserfreien Salzes gaben 0,769 $Ce_2 O_3$ und 1,543 $Ba O, S O_3$.

4) 1,553 des wasserfreien Salzes gaben 0,9595 $Ce_2 O_3$ und 1,921 $Ba O, S O_3$.

Digitized by Google

procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
CeO =	57,357	57,449	57,464	57,502
SO_3 =	42,649	42,554	42,536	42,499
	100,006	100,003	100,000	100,001.

Das Mittel aus II., III. u. IV. giebt als Atomgewicht des Ceriums = 577,24.

Das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd sieht wie das entsprechende Ceroxydulsalz aus.

Schwefelsaures Ceroxydul-Kali. Es sieht vollkommen wie das lanthanhaltige aus und bildet sich ebenso. Bereitet man dieses Doppelsalz dadurch, dafs man in die Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali hängt, so enthält es immer von letzterem beigemengt. Durch einmaliges Auflösen und Krystallisiren war es, wie die Analyse ergab, nicht davon zu befreien. Ich suchte daher das schwefelsaure Kali bei einer neuen Portion durch langes Auswaschen zu entfernen, aber auch dieses gab bei der Analyse kein befriedigendes Resultat. — Die Zersetzung dieses Doppelsalzes kann zwar bekanntlich durch kaustisches Kali geschehen, das man der heifsen Lösung im Ueberschufs zusetzt; da indessen das auf diese Weise abgeschiedene Ceroxyd sehr schwierig schwefelsäurefrei erhalten wird, so ist es besser, das Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, wodurch man Ceroxydul-Oxyd erhält. Bei Anwendung des dreifachen Gewichts von kohlensaurem Natron ist das nach dem Auswaschen zurückbleibende Ceroxydul-Oxyd immer frei von Schwefelsäure; dagegen wird es jetzt nur nach anhaltendem Kochen von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Bei Behandlung gröfserer Mengen ist daher immer die oben erwähnte Zerlegung durch Kohle vorzuziehen; ich überzeugte mich durch eine vergleichende Analyse, dafs sie ebenso vollständig geschieht

Schwefelsaures Ceroxydul-Natron, $NaO, SO_3 + 2\,CeO, SO_3$. Nach Berzelius bildet das schwefelsaure Ceroxydul we-

Digitized by

der mit Natron, noch mit Ammoniak ein dem Kalisalz entsprechendes Doppelsalz. Da ich das Gegentheil gefunden habe, so mufs unter gewissen Umständen, die ich aber nicht aufzufinden vermochte, die Bildung dieser beiden andern Doppelsalze verhindert werden. Schwefelsaures Ceroxydul mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt, trübt sich nach wenigen Augenblicken unter Absatz eines sehr schwerlöslichen Doppelsalzes. Verfährt man wie bei der Darstellung des Kalidoppelsalzes, indem man nämlich die Flüssigkeit durch Einhängen von Krystallen sättigt, so bleibt stets eine kleine Quantität Cersalz aufgelöst. Erhitzt man dagegen die Lösung mit überschüssigem Glaubersalz zum Sieden, so wird alles Cersalz ausgefällt. Es wäre daher unstreitig zweckmäfsiger, sich bei der Darstellung von Ceroxyd des schwefelsauren Natrons statt Kalis zu bedienen, wenn nicht durch Erhitzen der Flüssigkeit, wie ich gefunden habe, Eisen mitgefällt würde.

2,291 trocknen Salzes gaben 1,015 $Ce_2 O_3$ und 3,070 $Ba O, S O_3$.

		gefunden.		Atome.		berechnet.
$Ce O$	=	41,248	—	2	—	41,682
$Na O$	=	12,694	—	1	-	12,034
$S O_3$	=	46,058	—	3	—	46,284
		100,000.				100,000.

Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak. Werden die Lösungen beider Salze miteinander vermischt, so erfolgt keine Trübung; erst nach 24 Stunden sondern sich kleine blafs rosenrothe Krystalle ab. Beim Sieden der gemischten Lösung fällt ein Theil des schwefelsauren Ceroxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak verbunden, als krystallinisches Pulver zu Boden, das durch Auflösen und Krystallisiren rein zu erhalten ist. Das Salz bildet sehr nette stumpfe Rhomboëder von rosenrother Farbe, die in Wasser ziemlich leichtlöslich sind *).

*) Ich behalte mir vor, in Kurzem die Analyse dieses und des Kalidoppelsalzes nachträglich mitzutheilen.

Phosphorsaures, arsensaures und chromsaures Ceroxydul zeigen keine Verschiedenheit von den lanthanhaltigen Salzen.

Kohlensaures Ceroxydul. $CeO, CO_2 + 3$ aq. Beim Fällen einer heifsen Lösung von Cerchlorür mit kohlensaurem Ammoniak entsteht ein weifser lockerer, amorpher Niederschlag, der sich nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen unter der Flüssigkeit in feine glänzende Krystallblättchen umwandelt. Auf ein Filter gebracht, vereinigen sie sich zu einer zusammenhängenden, glänzenden Masse, die nach dem Trocknen sich leicht vom Papier ablöst, und ganz das Ansehen von mattem Silber hat. Sonnenlicht scheint diese krystallinische Bildung zu befördern. Dieser schöne Körper zeigte sich frei von Ammoniak. Er ist neutrales kohlensaures Ceroxydul mit 3 Atomen Wasser. 1,3465 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Glühen 0,771 Ceroxyd = 53,309 pCt. Ceroxydul. 0,906 Grm. des Salzes gaben ferner 0,2155 Wasser = 23,785 pCt.

	gefunden.		berechnet.
Ceroxydul	53,309	—	52,47
Kohlensäure	21,906	—	21,38
Wasser	23,785	—	26,15
	100,000	—	100,00.

Noch mehrere andere Analysen gaben nahe übereinstimmende Resultate, alle aber gaben einen geringeren Wassergehalt, als die Rechnung voraussetzt, was wohl in einer partiellen Zersetzung beim Trocknen seinen Grund haben mag.

Das kohlensaure Lanthanoxyd ist im Aeufsern nicht von dem Ceroxydulsalz zu unterscheiden.

Oxalsaures Ceroxydul, $CeO, C_2O_3 + 3$ aq. Das lanthanfreie verhält sich wie das lanthanhaltige. Es enthält 3 Atome Wasser, das es noch nicht bei 260° völlig fahren läfst.

1) 1,365 über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3335 Wasser und 0,4905 Kohlensäure.

2) 1,1275 gaben 0,2769 Wasser und 0,4102 Kohlensäure.

		I.		II.	Atom.	berechnet.
Ce O	=	46,148	—	45,654	1	46,18
C_2 O_3	=	29,421	—	29,787	1	30,80
H_2 O	=	24,431	—	24.559	3	23,02
		100,000	—	100,000		100,00.

Wird das oxalsaure Ceroxydul in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, das sich beim Ausschütten an der Luft entzündet und zu Oxyd verbrennt.

Essigsaures und weinsaures Ceroxydul sind dem lanthanhaltigen gleich.

Traubensaures Ceroxydul. Traubensäure fällt nicht eine Lösung von Chlorcerium, wohl aber die des essigsauren Salzes. Traubensaure Alkalien erzeugen einen schneeweifsen Niederschlag, der leicht löslich ist in freier Traubensäure.

Ameisensaures Ceroxydul. Das lanthanhaltige hat Göbel*) beschrieben. Das reine Salz, durch Behandeln des kohlensauren Ceroxyduls mit Ameisensäure erhalten, ist ein schwerlösliches blendend weifses krystallinisches Pulver; enthält ½ Atom Wasser, das es bei 250° noch nicht verliert. Beim Erhitzen geräth es in eine dem Sieden ähnliche Bewegung, wird zuerst gelb, und verwandelt sich dann in Oxyd.

1) 1,175 trocknen Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,715 Ceroxyd.

2) 1,15 gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,158 Wasser und 0,532 Kohlensäure,

welche entsprechen:

		I.		II.
Ce O	=	56,563	—	56,770
$\overline{F}$	=	. . . . .		38,922
H_2 O	=	. . . . .		4,308
				100,000.

*) Berzelius's Jahresbericht 1835.

Digitized by Google

Diese Analyse giebt, bei Zugrundlegung von 75,85 als Atomgewicht des Kohlenstoffs, für das Cerium das Atomgewicht = 577,04.

Göbel will beim Erhitzen des ameisensauren Ceroxyduls in verschlossenen Gefäfsen metallisches Cerium erhalten haben. Ich habe diefs nicht bestätigt gefunden.

Chemische Untersuchung des Neubrunnen's zu Homburg v. d. H.;

von *Justus Liebig*.

Das Wasser der genannten Quelle ist frisch geschöpft klar, stark perlend, von prickelndem angenehm salzigem Geschmack. Seine Temperatur war am 23. Jan. 1842 bei 0° der äufseren Luft = 10° C. Der Boden, aus welchem die Quelle entspringt, ist bis zu grofser Tiefe ein eisenschüssiger Thon von schmutzig gelber Farbe.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser wurden auf gleiche Temperatur gebracht. Dieselbe war 14° C. Es wurde darauf ein geeignetes Glas zuerst mit dem destillirten Wasser gefüllt und gewogen, sodann mit dem Mineralwasser, wobei man vorzügliche Rücksicht darauf nahm, dafs keine Gasblasen mehr im Glase blieben. Das Glas fafste 111,129 Grm. destillirtes Wasser, 112,340 Mineralwasser *). Es ergiebt sich daraus als spec. Gewicht des letzteren bei 14° C. 1,01089.

*) Dieses Glas wurde bei der Analyse als Normalmaafs gebraucht, daher die zur quantitativen Analyse genommenen Wassermengen meist Multipla seines Inhalts sind.

Qualitative Analyse.

Läfst man das Wasser einige Zeit stehen, so entweicht Kohlensäure, es wird trübe und setzt ein gelblichweifses Pulver ab. Kocht man das Wasser, so erhält man einen sehr bedeutenden ockergelben Niederschlag. Die qualitative Analyse mufste demnach erstens die beim Kochen niederfallenden und zweitens die gelöst bleibenden Substanzen berücksichtigen.

A. Ausmittelung der Basen.

a. Untersuchung des beim Kochen entstehenden Niederschlages.

Derselbe wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht und die Lösung folgendermafsen geprüft.

1) *Ammoniak* wurde im Ueberschufs zugesetzt. Es entstand ein reichlicher flockiger, rothbrauner Niederschlag von *Eisenoxydhydrat*. Derselbe wurde zur Prüfung auf Thonerde mit reiner Kalilauge erwärmt, die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salzsäure gesättigt und Ammoniak hinzugefügt. Es zeigte sich ein höchst geringer, weifser, flockiger Niederschlag von *Thonerde*.

2) Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit von 1), aus welcher also das Eisen durch Ammoniak entfernt war, wurde mit Schwefelammonium versetzt und längere Zeit stehen lassen. Die etwas trübe gewordene Flüssigkeit wurde alsdann filtrirt, das Filtrum gut ausgewaschen, getrocknet und eingeäschert. Die Asche mit Soda auf Platindraht in der äufseren Löthrohrflamme geschmolzen, gab eine blaugrüne unklare Perle, welche *Mangan* andeutet.

3) Ein anderer Theil des Filtrats von 1) wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem *Kalk*.

4) Das Filtrat von 3) wurde mit phosphorsaurem Natron versetzt (Ammoniak war noch zugegen). Es entstand auch nach langer Zeit kein Niederschlag. Magnesia an Kohlensäure gebunden ist demnach nicht zugegen.

b) Untersuchung des gekochten Wassers.

1) Die Reaktion desselben war neutral, kein kohlensaures Alkali.

2) Ferrocyankalium und Ferridcyankalium brachten keine Veränderung hervor, alles Eisen ist demnach an Kohlensäure gebunden.

3) Oxalsaures Ammoniak gab nach Zusatz von Salmiak einen reichlichen Niederschlag. Deutet auf *Kalk*, der nicht an Kohlensäure gebunden ist.

4) In der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit brachte phosphorsaures Natron und Ammoniak einen starken krystallinischen Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-*Talkerde* hervor.

3) Aus einem Theile des gekochten Wassers wurde durch Barytwasser alle Magnesia gefällt, alsdann durch Kochen des Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak aller Kalk und der Barytüberschufs. Das Filtrat hinterliefs nach dem Abdampfen und Glühen eine reichliche Menge *Chlornatrium*.

6) Eine gröfsere Menge des so erhaltenen Chlornatriums wurde in Wasser wieder aufgelöst, Platinchlorid zugesetzt, die Masse fast zur Trockne verdampft, mit Alkohol übergossen und allmälig so viel Wasser hinzugefügt, bis alles Kochsalz gelöst war. Es blieb ein deutlicher Rückztand von gelbem krystallinischem *Kaliumplatinchlorid*.

7) Eine grofse Menge gekochtes Wasser wurde unter Zusatz von kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, die Masse mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit phosphorsaurem Natron versetzt, wieder zur Trockne verdampft und dann mit Wasser behandelt. Es blieb ein geringer deutlich krystallinischer Rückstand, der sich vor dem Löthrohr als phosphorsaures Natron-*Lithion* zu erkennen gab.

8) Eine Flasche Wasser wurde mit Salzsäure versetzt und bis zur beginnenden Ausscheidung der Salze abgedampft. Der Rückstand wurde mit Kalkhydrat im Ueberschufs vermischt. Es entwickelte sich ein sehr deutlicher Geruch nach Ammoniak.

Digitized by Google

B. Ausmittelung der Säuren.

1) Lackmustinctur wurde deutlich geröthet, die rothe Farbe verschwand nach längerem Stehen wieder. — Kalkwasser bewirkte einen weifsen durch Zusatz von mehr Mineralwasser wieder verschwindenden Niederschlag, — freie *Kohlensäure.*

2) Salpetersaures Silberoxyd gab in dem mit Salpetersäure sauer gemachten Wasser einen sehr reichlichen weifsen Niederschlag von *Chlorsilber.*

3) Eine grofse Menge Wasser wurde bis fast zur Krystallisation gebracht, alsdann Aether und etwas Chlorwasser zugesetzt und geschüttelt. Der Aether nahm eine gelbe Farbe an. Er wurde abgenommen und mit etwas Kalilauge geschüttelt. Die vom überstehenden Aether getrennte Lauge dampfte man zur Trockne ein, glühte den Rückstand, löste in wenig Wasser und destillirte mit Braunstein und überschüssiger Schwefelsaure. Die überdestillirende Flüssigkeit wurde in Glasröhren, welche Amylum enthielten, aufgefangen, diese dann zugeschmolzen und verkehrt gestellt, so dafs die Flüssigkeit unten, das befeuchtete Amylum oben war. Nach 12 Stunden hatte das Amylum in sämmtlichen Röhren eine deutliche lebhafte gelbe Farbe angenommen. Zeigt Spuren von *Brom* an.

4) Eine grofse Portion gekochtes Wasser wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Kolben mit Schwefelsäure übergossen und in den Hals des Kolbens ein weifser, mit Stärkekleister bestrichener Streifen Baumwollenzeug gebracht. Derselbe färbte sich auch nach mehreren Tagen nicht sichtbar blau; deutet auf die Abwesenheit von *Jod.*

5) In dem mit Salpetersäure angesäuerten gekochten und eingeengten Wasser brachte Chlorbaryum einen geringen Niederschlag von *schwefelsaurem* Baryt hervor.

6) Eine Portion des Wassers wurde mit Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Es blieb ein in Wasser und Säu-

Digitized by Google

ren unlöslicher weifser Rückstand, der mit kohlensaurem Natron ein klares Glas gab, *Kieselsäure.*

7) Eine Portion des beim Kochen entstandenen Niederschlags wurde mit Aetzlauge eine Stunde lang gekocht, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt und angesäuert und neutrales essigsaures Kupferoxyd zugesetzt. Es entstand ein deutlicher bräunlicher Niederschlag von *quellsatzsaurem* Kupferoxyd. Die abfiltrirte grüne Lösung vermischte man mit kohlensaurem Ammoniak bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hatte und erwärmte. Es entstand ein bläulichgrüner Niederschlag von *quellsaurem* Kupferoxyd.

Das von dem beim Kochen entstehenden Niederschlag abfiltrirte Wasser hinterliefs, als es zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt wurde, eine geringe Menge einer unlöslichen braunen organischen Materie.

Quantitative Analyse.

A. Bestimmung des Chlors.

1) 112,34 Grm. Wasser lieferten 3,4935 Grm. Chlorsilber.
2) 106,788 „ „ „ 3,3260 „ „

100 Theile Wasser enthalten demnach nach 1) 0,76717
„ „ „ „ „ „ 2) 0,76834

Mittel beider Bestimmungen 0,76775.

B. Bestimmung des Chlornatriums und Chlorkaliums zusammen.

Aus dem gekochten Wasser wurde die Magnesia mit Barytwasser, der Kalk und der Barytüberschufs mit kohlensaurem Ammoniak entfernt.

1) 449,36 Grm. Wasser gaben 4,711 Chlornatrium u. Chlorkalium.
2) 224,68 „ „ „ 2,328 „ „ „

Nach 1) enthalten 100 Theile Wasser 1,0483
„ 2) „ „ „ „ 1,0361

Mittel . . . . . 1,0422.

C. Bestimmung des Chlorkaliums.

Aus dem Gemenge des Chlornatriums und Chlorkaliums wurde das Kali mit Platinchlorid auf die gewöhnliche Weise gefällt.

4505,5 Grm. Wasser gaben 0,342 Kaliumplatinchlorid, welche entsprechen 0,104532 Chlorkalium.

100 Th. Wasser enthalten demnach 0,00231 Chlorkalium.

D. Bestimmung des Chlornatriums.

In *B.* haben wir gefunden, dafs 100 Th. Wasser enthalten

Chlornatrium und Chlorkalium	1,0422
In *C.* fanden wir für Chlorkalium	0,0023
Bleibt uns für Chlornatrium	1,0399.

E. Bestimmung des Totalgehalts an Kalk.

Aus dem mit Salzsäure und etwas Salpetersäure versetzten und längere Zeit gekochten Wasser wurde bei Abhaltung der Luft das Eisen mit Ammoniak gefällt und im Filtrat der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Der oxalsaure Kalk wurde durch gelindes Glühen in kohlensauren übergeführt.

674,04 Grm. Wasser gaben 1,537 kohlensauren Kalk.

100 Th. Wasser geben demnach 0,228 kohlensauren Kalk.

F. Bestimmung des Kalks, der als kohlensaurer Kalk im Wasser enthalten ist.

Der beim Kochen erhaltene Niederschlag wurde mit Salzsäure und Salpetersäure gekocht und aus der Lösung wie in *E.* der Kalk gefällt.

1) 674,04 Grm. Wasser gaben 0,662 kohlens. Kalk.

2) 674,04 „ „ „ 0,661 „ „

100 geben demnach nach 1)	0,0982
„ „ „ „ 2) . . .	0,0980
Mittel . . .	0,0981.

G. Bestimmung des Kalks, der an Chlor und Schwefelsäure gebunden ist, zusammengenommen.

Aus dem gekochten Wasser wurde aller Kalk nach Zusatz von Salmiak mit oxalsaurem Ammoniak gefällt.

1) 674,04 Grm. Wasser gaben kohlensaurer Kalk	0,839
2) 674,04 „ „ „ „ „	0,874
100 Th. gaben nach 1) „ „	0,1245
„ „ „ „ 2) „ „	0,1299
Mittel	0,1272

Addirt man hierzu die Menge des in dem beim Kochen entstehenden Niederschlage enthaltenen kohlensauren Kalks nach *F.* mit 0,0981

so erhält man als Totalsumme 0,2253

welche mit der in *E.* erhaltenen Totalmenge . . . 0,2280

sehr nahe übereinstimmt.

H. Bestimmung des schwefelsauren Kalks.

Die Schwefelsäure wurde aus dem mit Zusatz von Salzsäure eingedampften Wasser durch salpetersauren Baryt gefällt und aus der Menge des schwefelsauren Baryts die Menge des schwefelsauren Kalks berechnet.

786,38 Grm. Wasser gaben 0,026 schwefels. Baryt, entsprechend 0,0152 CaO, SO_3.

100 Th. enthalten 0,0019 schwefelsauren Kalk.

I. Bestimmung des Chlorcalciums.

Die Summe des an Schwefelsäure und Chlor gebundenen Kalks betrug in kohlens. Kalk ausgedrückt nach *G.*

0,1272

Nach *H.* enthalten 100 Theile 0,0019

schwefelsauren Kalk, entsprechend . . 0,0014 kohlens. Kalk.

es bleibt daher als Rest . . . . . 0,1258 „ „

entsprechend . . . . . 0,1389 Chlorcalcium.

Digitized by Google

K. Bestimmung des Chlormagnesiums.

Aus dem gekochten Wasser wurde der Kalk nach Zusatz von Salmiak mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und aus dem Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von Ammoniak niedergeschlagen.

1) 674,04 Grm. Wasser lieferten 0,515 phosphors. Magnesia = 0,4393 $Mg Cl_2$

2) 449,36 Grm. Wasser lieferten 0,389 phosphors. Magnesia = 0,3318 $Mg Cl_2$

Nach 1) geben 100 Th. . . 0,0651 Chlormagnesium

„ 2) „ „ „ . . . 0,0738 „

Mittel . . . 0,06945.

Vergleichung des direkt gefundenen Chlors mit dem in den Chlormetallen enthaltenen.

Nach *A.* enthalten 100 Th. Wasser 0,76775 Chlor.

„ *C.* sind in 100 Th. 0,00231 $K Cl_2$ = 0,00109 Chlor.

„ *D.* „ „ „ „ 1,0399 $Na Cl_2$ = 0,62751 „

„ *I.* „ „ „ „ 0,1389 $Ca Cl_2$ = 0,08800 „

„ *K.* „ „ „ „ 0,0694 $Mg Cl_2$ = 0,05110 „

Summa = 0,76770 „

was mit der direkt gefundenen Menge nahe übereinstimmt.

L. Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls.

Der beim Kochen entstehende Niederschlag wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht und bei Abschluſs der Luft mit Ammoniak gefällt.

1) 674,04 Grm. Wasser gaben 0,0470 Eisenoxyd.

2) 674,04 „ „ „ 0,0465 „

3) 449,36 „ „ „ 0,0320 „

100 Th. Wasser geben nach 1) Eisenoxyd 0,00697

„ „ „ „ „ 2) „ 0,00689

„ „ „ „ „ 3) „ 0,00712

Mittel . . . . 0,00699.

entsprechend 0,01224 kohlensaurem Eisenoxydul.

Digitized by Google

M. Bestimmung der Kieselsäure.

Das Wasser wurde mit Salzsäure und etwas Salpetersäure versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand (die Kieselsäure) erst mit Wasser, dann mit Säure behandelt, bis er farblos war.

1) 674,04 Grm. Wasser gaben 0,029 Kieselsäure.
2) 224,68 „ „ „ 0,009 „

100 Theile enthalten demnach nach 1) . . 0,0043
„ „ „ „ „ 2) . . 0,0040
Mittel . . . . 0,0041.

N. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

Das Wasser wurde bei gelinder Wärme abgedampft und der trockne Rückstand so lange gelinde erhitzt, bis er an Gewicht nicht mehr abnahm.

224,68 Grm. Wasser gaben trocknen Rückstand 2,987.
100 Theile geben demnach 1,3294.

O. Bestimmung der Totalquantität der Kohlensäure.

Ein Stechheber von bekannter Capacität wurde durch Eintauchen in die Quelle gefüllt und sein Inhalt in Flaschen auslaufen lassen, welche eine überschüssige Menge Ammoniak und Chlorcalcium enthielten.

1) 360 Cubikcentimeter Mineralwasser von 10° gaben auf diese Art kohlensaure Erden und Eisenoxyd 2,732
2) 360 Cubikcentimeter Mineralwasser von 10° gaben auf diese Art kohlensaure Erden und Eisenoxyd . 2,763
3) 360 Cubikcentimeter Mineralwasser von 10° gaben auf diese Art kohlensaure Erden und Eisenoxyd . 2,765
Mittel . . . . . 2,753.

Multiplicirt man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem oben gefundenen spec. Gewicht des Wassers, so findet man, dafs 360 Cubikcentimeter des Mineralwassers 363,924 Gramm wiegen.

Digitized by

363,924 Grm. geben demnach kohlensaure Erden und Eisenoxyd 2,753 und

100 Theile geben 0,7567.

Der Kohlensäuregehalt dieses Niederschlags wurde ausgemittelt, indem gewogene Mengen desselben über Quecksilber mit Salzsäure, welche zuvor mit Kohlensäure gesättigt war, zerlegt wurden. Die ausgetriebene Kohlensäure wurde demnach dem Volumen nach bestimmt. Die Temperatur, bei welcher diese Bestimmungen vorgenommen wurden, war 12° C. der Barometerstand 27″ 11‴.

1)	0,990 Grm. des getrockn. Niederschlags lieferten	202,5	C. C. Kohlensäure.
2)	„ „ „ „ „ „	201,0	
3)	„ „ „ „ „ „	203,0	
4)	„ „ „ „ „ „	208,0	
	Mittel	203,62	

= 194,52 C. C. bei 0° und 28″ B.

1000 Cubikcentimeter Kohlensäure wiegen bei 0° und 28″ B. 1,97978 Grm.

194,52 wiegen demnach 0,38509 Grm.

Diese Quantität Kohlensäure wurde erhalten aus 0,900 Grm. des Niederschlags, 0,7567 Grm. des Niederschlags aber entsprechen 100 Theilen Wasser. Die Proportion

$$0{,}900 : 0{,}38509 = 0{,}7567 : x$$

ergiebt uns also die Totalmenge der Kohlensäure, welche in 100 Theilen Wasser enthalten ist $x = 0{,}323775$ Grm.

P. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Wir fanden in *F.*, dafs 100 Theile Wasser enthalten 0,0981 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,042876 Grm. Kohlensäure.

Wir fanden in *L.*, dafs 100 Theile Wasser enthalten 0,0122 kohlensaures Eisenoxydul, entsprechend 0,003940 Grm. Kohlensäure.

Digitized by Google

Die Summe der gebundenen Kohlensäure ist demnach 0,046816 Grm.

Wir fanden in *O.* als Totalquantität der Kohlensäure

0,323775 Grm.

Wir fanden eben als Summe der gebundenen Kohlensäure . . . . . 0,046816 „

Es ist demnach die Quantität der in 100 Th. Wasser enthaltenen freien Kohlensäure gleich . . 0,276959 „ gleich 139,893 Cubikcentimeter bei 0°, gleich 139,893 . [(1 + 0,00365 . 10) = (1,0365)] = 144,999 Cubikcentimeter bei 10° C., als der Temperatur der Quelle.

Zusammenstellung.

I. 100 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten

A. Fixe Bestandtheile.

a) in wägbarer Menge vorhandene.

Chlornatrium	1,0399
Chlorkalium	0,0023
Chlormagnium	0,0694
Chlorcalcium	0,1389
Schwefelsaurer Kalk	0,0019
Kohlensaurer Kalk	0,0981
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,0122
Kieselerde	0,0041.

b) in unwägbarer Menge vorhandene.

Chlorlithium
Bromnatrium
Thonerde
Kohlensaures Manganoxydul
Quellsäure
Quellsatzsäure
Organische Materie.

Digitized by

Summe der fixen Bestandtheile 1,3668.

B. Flüchtige Bestandtheile.

Freie Kohlensäure	0,2769
Chlorammonium Spuren . . .	
Summe aller Bestandtheile . .	1,6437.

Diese 0,2769 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen (ein Theil = 1 Grm. angenommen) bei 10° als der Temperatur der Quelle 144,999 Cubikcentimeter.

Nach dem gefundenen spec. Gewicht sind 101,089 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumtheile. — 100 Gewichtstheile des Wassers enthalten aber 144,999, — 101,089, demnach 146,579. 100 Volumtheile Mineralwasser enthalten sonach 146,579 Volumina Kohlensäure.

II. Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält:

Chlornatrium	79,86432 Gran
Chlorkalium	0,17664 „
Chlormagnesium	5,32992 „
Chlorcalcium	10,66752 „
Schwefelsauren Kalk . . .	0,14592 „
Kohlensauren Kalk	7,53408 „
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,93696 „
Kieselerde	0,31488 „
Freie Kohlensäure	21,26592 „
	126,23616 Gran.

21,26592 Gran Kohlensäure sind gleich 518,60922 Cubikcentimetern, bei 10° C., oder gleich 46,90528 Kubikzoll (1 ℔ Wasser = 32 Cubikzoll).

Seiner Zusammensetzung nach gehört das Wasser des Neubrunnens zu den stark eisenhaltigen salinischen Säuerlingen.

Digitized by Google

Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes;

von *C. Himly* in Göttingen.

Das erst seit kurzer Zeit in Deutschland bekannt gewordene und in England patentirte Verfahren der Herrn Elkington, Metalle auf galvanischem Wege mit Gold zu überziehen, war aus besondern Rücksichten schon wenige Tage nach der Patentnahme desselben mir mitgetheilt worden, wodurch ich mich veranlafst sah, eine genauere Prüfung desselben vorzunehmen. Es ist bekanntlich eine Auflösung von Goldoxyd in einem Cyanmetalle der Alkalien, welche mit gleichzeitiger Anwendung des galvanischen Stromes von Elkington zur Vergoldung benutzt wird. Man überzeugt sich in der That durch einige Versuche sehr bald, dafs diese Auflösungen vor allen den übrigen jetzt allgemein bekannten Goldverbindungen zur Vergoldung des Kupfers, Messings etc., so entschieden den Vorzug verdienen, dafs gewifs eine allgemeine und erfolgreiche Anwendung in technischer Beziehung auch in Deutschland gemacht werden wird. Aus dieser Ursache unternahm ich es, die Cyanverbindungen des Goldes zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung zu machen, von der ich einige Resultate jetzt mittheile. Dieses erschien um so mehr wünschenswerth, da unsere bisherigen Kenntnisse über diesen Gegenstand nur äufserst dürftig sind, und das wenige, was bekannt ist, in mehrfacher Beziehung irrthümlich angegeben ist.

Die von Figuier gemachte Beobachtung (Journ. de Pharm. 1836. p. 329.), dafs beim Vermischen einer möglichst neutralen Goldauflösung mit Cyankalium ein gelber Niederschlag von Cyangold entstehe (dieses verhält sich nicht so), welcher in einer grofsen Menge des Cyankalium's sich wieder auflöste, veranlafste Rammelsberg bei seiner Untersuchung über die ein-

Digitized by

fachen und doppelten Cyanmetalle (Poggendorf's Annal. Bd. XLII. p. 133.) das Kaliumgoldcyanid darzustellen und zu analysiren; so wie auch das durch Quecksilberchlorid ausgeschiedene Cyangold einer Analyse zu unterwerfen, wobei derselbe 76,19 pCt. Gold vom lufttrocknem Salze erhielt. Diese Zahl stimmt aber weder mit einem Goldcyanür, noch Goldcyanid überein. Ersteres würde 88,28, letzteres 71,53 Gold enthalten. Beide Verbindungen kann man jedoch, wie ich sogleich näher angeben werde, rein erhalten.

Die Verwandtschaft des Goldes zum Cyan, wenn gleichzeitig Doppelsalze entstehen, ist überraschend grofs, und kann dem Verhalten des Silberoxyds zu den unterschwefligsauren Alkalien an die Seite gestellt werden.

Vermischt man Goldoxydhydrat mit einer Auflösung von Cyankalium, so bildet sich sogleich unter Wärmeentwicklung eine Doppelverbindung, während Aetzkali ausgeschieden wird. Auf ähnliche Weise wird das Knallgold unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak mit Leichtigkeit zerlegt, indem sich dasselbe Doppelsalz bildet. Findet die Zersetzung durch einfache Verwandtschaft, wie in den genannten Fällen, statt, so ist in dem erhaltenen Doppelsalze Goldcyanür enthalten; findet dagegen die Zersetzung durch doppelte Verwandtschaft statt, wie z. B. wenn man Goldchlorid und Cyankalium beide in Auflösung mit einander vermischt, so bildet sich ein Goldcyanid, welches sich mit dem Cyankalium zu einem Doppelsalze verbindet.

Goldcyanür. (Au_2 Cy_2.)

Das Goldcyanür läfst sich sehr leicht rein darstellen, wenn das sogleich noch näher zu beschreibende Kaliumgoldcyanür durch eine stärkere Säure zersetzt wird. Es liefert dann 78 pCt. reines Goldcyanür.

Wird eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so

Digitized by Google

bleibt dieselbe lange Zeit hindurch ganz klar und es ist keine Spur von Cyanwasserstoffsäure durch den Geruch zu bemerken. Wird aber das Gemisch erwärmt, so scheidet sich schon bei 56° C. der gröfste Theil des Goldcyanür's als ein schön canariengelbes krystallinisches Pulver nach und nach aus der Auflösung aus. Verdampft man im Wasserbade alles zur Trocknifs, so wird das Salz ganz vollständig zersetzt, es entweicht Cyanwasserstoffsäure und im Rückstande findet sich nur Chlorkalium und Goldcyanür. Ersteres läfst sich leicht durch Wasser ausziehen, und das Goldcyanür mit Leichtigkeit vollkommen auswaschen. Hierbei mufs man jedoch das directe Sonnenlicht vermeiden, weil dadurch leicht eine grünliche schmutzige Färbung auf der Oberfläche bewirkt wird. Ist das Goldcyanür einmal getrocknet, so ist es dann ganz unempfänglich gegen das Licht.

Das Goldhyanür bildet ein schönes gelbgefärbtes krystallinisches Pulver, welches im Sonnenlichte mit Farben spielt, also aus sehr dünnen Blättchen besteht. Unter dem Mikroscope lassen sich recht gut regelmäfsige sechsseitige Täfelchen erkennen. Es ist geschmacklos, ganz vollkommen unauflöslich in Wasser, wird von den stärksten Säuren weder verändert, noch aufgelöst. Ebenso ist es unauflöslich in Alkohol und Aether. Wird es mit einer Auflösung von Aetzkali in der Kälte behandelt, so verändert es sich nicht; wird dagegen Goldcyanür längere Zeit mit concentrirter Aetzkalilösung gekocht, so giebt es einen Theil des Cyans ab, indem metallisches Gold als schwarzbraunes Pulver abgeschieden wird, es bildet sich Cyankalium, welches mit dem andern Theile des Cyanürs zu auflöslichem Kaliumgoldcyanür zusammen tritt. Es enthält kein Wasser und zerlegt sich schon bei schwacher Glühhitze in Cyangas und Gold.

Von Schwefelwasserstoff wird es nicht verändert, von Schwefelwasserstoff-Ammoniak dagegen nach einiger Zeit vollständig zu einer kaum gefärbten Auflösung aufgelöst, aus welcher Säuren Schwefelgold niederschlagen.

Das Goldcyanür hat eine sehr grofse Neigung, mit andern Cyanmetallen Doppel- und Tripelverbindungen einzugehen, von denen ich bereits schon einige dargestellt habe und zu einer andern Zeit beschreiben werde.

Analyse.

I. 1,489 Grm. im Platintiegel über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet, wurden bis zum schwachen Glühen erhitzt, wobei das Cyan mit seiner eigenthümlich gefärbten Flamme verbrannte und 1,305 reines Gold zurückblieb. Weder Wasser, noch Säuren vermochten etwas fremdartiges daraus auszuziehen. Diese 1,305 Grm. entsprechen 87,643 pCt. Wird das Cyan aus dem Verluste berechnet, so beträgt dasselbe 12,257 pCt.

II. 3,9975 Grm. hinterliefsen beim Glühen 3,5103 reines Gold = 88,037 pCt. Cyan aus dem Verlust berechnet = 11,963.

Diese erhaltenen Resultate stimmen sehr genau mit der Rechnung überein.

	berechnet.		gefunden.	
			I.	II.
1 At. Au_2	= 2486,030	= 88,284 pCt.	87,643	88,037
1 „ Cy_2	= 329,912	= 11,716 „	12,357	11,963
1 „ Au_2Cy_2	= 2815,942	= 100,000 „	100,000	100,000.

Kaliumgoldcyanür. ($Ka\,Cy_2 + Au_2\,Cy_2$.)

Auf folgende Weise wird dies schön krystallisirende Doppelsalz am vortheilhaftesten rein dargestellt. 7 Theile Gold werden in Königswasser aufgelöst und sodann durch im Ueberschufs hinzugefügtes Ammoniak niedergeschlagen. Das erhaltene Knallgold wird gut ausgewaschen und sodann in eine heifse Auflösung von 6 Theilen reinem Cyankalium in Wasser eingetragen, in welche man zuletzt das Filtrum selbst mit legt. Die Auflösung wird sogleich farblos und es entwickelt sich reichlich Ammoniak. Da das schon gebildete Kaliumgoldcyanür fast in jeder Menge siedenden Wassers, dagegen in einer viel geringeren Menge

Digitized by Google

kalten Wassers auflöslich ist, so krystallisirt dasselbe, wenn zum Auflösen des Cyankaliums nur wenig Wasser angewendet wurde, in der Regel schon beim Erkalten in sehr grofsen zusammengewachsenen prismatischen Krystallen; widrigenfalls die Auflösung durch Abdampfen concentrirt werden mufs. Um die kleine Quantität des in der Mutterlauge noch befindlichen Salzes zu gewinnen, ist es nicht vortheilhaft, von neuem dieselbe zu concentriren, weil man dann nur ein schlecht krystallisirendes, Kali enthaltendes Salz erhält. Weit besser ist es, die Mutterlauge mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu versetzen und zur Trocknifs zu verdunsten. Hierdurch wird alles noch darin enthaltene Gold als Goldcyanür abgeschieden, welches dann beim Wiederauflösen der Salzmasse als unlösliches Pulver zurückbleibt. Will man auch dieses noch in Kaliumgoldcyanür verwandeln, so löst man dasselbe nach dem Atomenverhältnisse in wässrigem Cyankalium auf (auf 77 Theile Goldcyanür 23 Theile Cyankalium). Aus der in der Siedhitze concentrirten Lösung erhält man dann beim Erkalten eine neue Portion, welche gemeinschaftlich mit der zuerst erhaltenen gröfseren Menge umkrystallisirt wird, wozu man nur eine gleiche Gewichtsmenge siedenden Wassers verwendet.

Die Krystallisationstendenz des Kaliumgoldcyanürs ist ganz aufserordentlich grofs, so dafs man bei gehöriger Concentration schon in einem Zeitraum von 10 Minuten zolllange Krystalle erhalten kann.

Es besitzt die Krystallform des Schwefels und gruppirt sich wie dieser zu längeren aneinandergewachsenen prismatischen Krystallen. Es ist vollkommen farblos und ganz luftbeständig; von salzig süfslichem, hinterher etwas metallischem Geschmack; in 7 Theilen kalten Wassers, dagegen in weniger als der halben Menge siedendem auflöslich. Aether löst nichts davon auf; Alkohol nur eine geringe Quantität; in der Siedhitze jedoch etwas mehr; und seine Auflösungskraft wird in demselben Maafse gröfser, als sein Wassergehalt zunimmt.

Digitized by Google

Wird die wässrige Auflösung des Kaliumgoldcyanürs mit Quecksilberchlorid versetzt, so scheidet sich, ohne Spur einer Blausäureentwicklung, ein blassgelber Niederschlag aus, welcher sich durch Kochen der Flüssigkeit vermehrt und dunkelgelb wird, bis er ganz die Farbe des Goldcyanürs angenommen hat. Die Zersetzung ist ganz einfach und vollständig; es bildet sich Goldcyanür, und in Auflösung verbleibt Quecksilbercyanid und Chlorkalium. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht in der Kaliumgoldcyanürlösung ein starker käsiger Niederschlag von weifser Farbe. Dieser scheint eine wirkliche Verbindung und nicht nur ein Gemenge von Cyansilber und Goldcyanür zu seyn, da derselbe keine Spur einer gelben Farbe zeigt und sich in Ammoniak nicht völlig auflöst. Es verbleibt eine weifse Verbindung, die sich am Lichte sehr schnell dunkler färbt.

Analyse.

Nachdem ich mich zuvor überzeugt hatte, dafs das Salz bei 100° C. nicht verändert wird, wurden 2,588 Grm. längere Zeit über bei 100° C. erhalten, und über Schwefelsäure im luftleeren Raume erkaltet; sodann bis 130° C. zu wiederholten Malen erhitzt und gewogen. Es zeigte sich ein constanter Gewichtsverlust = 0,012; bis 200° erhitzt, wurde derselbe nicht gröfser, Der Gewichtsverlust betrug also nur 0,386 pCt. und bestand demnach nur aus hygroskopischem Wasser.

I. Eine andere Quantität fein pulverisirtes und getrocknetes Salz, nämlich 5,134 Grm. wurden in Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs versetzt, und im Wasserbade zur Trocknifs verdunstet. Nach dem Wiederauflösen der trocknen Masse in Wasser blieb das Goldcyanür zurück, und in dem ausgekochten Chlorkalium war keine Spur von Gold mehr zu entdecken. Das Goldcyanür wurde auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis salpetersaures Silberoxyd in einer grofsen Menge des Wasch-

wassers keine Trübung mehr verursachte. Bei gelinder Wärme und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, betrug das Gewicht desselben 3,9975 = 77,863 pCt.

Die das Chlorkalium enthaltende Flüssigkeit wurde im Platintiegel mit Schwefelsäure versetzt, eingedampft und auf die gehörige Weise geglüht. Es verblieben 1,604 Grm. schwefelsaures Kali = 31,243 pCt., welche 23,4757 Cyankalium entsprechen würden.

II. Eine andere Quantität, 2,22 Grm. wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft, geglüht, mit Wasser ausgezogen und ein Rückstand von 1,52 Gold erhalten, welche 68,46 pCt. entsprechen. Beide Analysen stimmen gut mit der Berechnung.

	berechnet.			gefunden.	
				I.	II.
1 At. Au_2 Cy_2	= 2815,94	= 77,4538 pCt.	= 68,4 Au	77,863	68,46 Au
1 At. Ka Cy_2	= 819,83	= 22,5462 „		23,604	
1 At. Ka Cy_2 + Au_2 Cy_2	3635,77	= 1000,000 „		101,467.	

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Ueber Darstellung und Zusammensetzung einiger Ferrocyanverbindungen;

von Dr. *L. Posselt.*

Die Ferrocyanwasserstoffsäure, welche bekanntlich zuerst von Porret dargestellt wurde, bietet bei ihrer Bereitung nach den bis jetzt bekannten Vorschriften solche Schwierigkeiten dar, dafs es nicht leicht gelingt, gröfsere Quantitäten der reinen Säure zu erhalten. Sie kann nach diesen Vorschriften nur bereitet werden durch Abdampfen ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung unter der Luftpumpe, aber selbst durch diese umständliche und

Digitized by Google

zeitraubende Operation erhält man kaum ein genügendes Resultat. Es zersetzt sich nämlich diese Säure in ihren Auflösungen beim Zutritt der Luft äufserst leicht, indem sie sich oxydirt und ein Berlinerblau niederfallen läfst, während Blausäure abdunstet; aber auch selbst ohne Zutritt der Luft zersetzt sie sich allmählig in Eisencyanür und Blausäure. Ist daher die Verdunstung des Lösungsmittels nicht schleunig genug, so erhält man ein Produkt, welches mit jenen Zersetzungsprodukten mehr oder weniger verunreinigt ist. Es gelang mir nun eine Bereitungsart aufzufinden, nach welcher das Abdampfen einer Lösung dieser Säure gänzlich umgangen wird, und welche auch im Uebrigen an Einfachheit wohl nichts zu wünschen übrig läfst.

Schüttelt man nämlich eine concentrirte wässrige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure, wie man sie erhält durch Zerlegen des Ferrocyanblei's durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, mit Aether, so scheidet sich die Säure unmittelbar aus, und kann durch Filtriren von der Lauge getrennt werden. Zu dieser merkwürdigen Scheidung der Säure, von dem sie gelöst haltenden Wasser ist nur wenig Aether erforderlich. War die Lösung mäfsig concentrirt, so erstarrt die ganze Masse beim Umschütteln breiartig, und nach einiger Zeit scheidet sich die im Aether suspendirte Ferrocyanwasserstoffsäure von dem mit Aether gesättigten Wasser ab und schwimmt oben auf. Man entfernt das Wasser mittelst eines Stechhebers, bringt die breiartige Masse auf ein Filter, wäscht einigemal mit einer Mischung von Aether und Alkohol, worin jedoch ersterer in nicht zu kleiner Quantität enthalten seyn mufs, nach, und preſst sodann zwischen Fliefspapier, um alle Feuchtigkeit möglichst schnell und vollständig zu entfernen. Um auch die letzten Antheile von Wasser zu entfernen, legt man das so erhaltene weifse Pulver über Schwefelsäure unter die Luftpumpe.

Um die Bereitung des Ferrocyanblei's und der im Wasser gelösten Ferrocyanwasserstoffsäure zu umgehen, kann man auch

Digitized by Google

auf folgende noch einfachere Weise verfahren. Man bereitet sich eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz in ausgekochtem Wasser und läfst sie bei Abschlufs der Luft vollständig erkalten, mischt sie sodann mit ebenfalls luftfreier Salzsäure im Ueberschufs, und schüttelt dieses Gemisch mit Aether, ganz wie oben angegeben. Die Säure scheidet sich auf dieselbe Weise ab. Man löst dieselbe, nachdem sie von der Mutterlauge getrennt ist, in Alkohol auf, dem man etwas Schwefelsäure zusetzen kann, um den allenfallsigen Kaligehalt zu entfernen, filtrirt, im Falle die syrupdicke Lösung nicht klar seyn sollte, und schüttelt diese alkoholische Lösung mit Aether, wodurch die Säure wiederum ausgeschieden wird. Man verfährt sodann auf oben angegebene Weise.

Bei dieser merkwürdigen Art der Scheidung der Ferrocyanwasserstoffsäure aus ihren wässrigen oder alkoholischen Lösungen durch Aether, geht dieser durchaus keine Verbindung mit jener Säure ein, sondern die Scheidung beruht allein auf der Unlöslichkeit dieser Säure im Aether und in ätherhaltigen Flüssigkeiten. Sobald man auf eine wässrige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure Aether giefst, scheiden sich auf den Berührungspunkten Blättchen der Säure krystallinisch ab, und schüttelt man sodann die Flüssigkeiten, so scheidet sich beinahe der ganze Gehalt an Säure sogleich aus, was die Flüssigkeit breiartig erstarren macht. Besonders schön erhält man diese Verbindung aus ihren Lösungen in Alkohol, wo sie sich in blendend weifsen, perlmutterglänzenden weichen Blättchen abscheidet. Nach dem Pressen und Trocknen stellt sie ein gelblich weifses Pulver dar.

Dieser Körper hat durchaus alle Eigenschaften einer Säure, und schon aus der oben angegebenen Bereitungsart, aus dem Blutlaugensalz mittelst Salzsäure, geht seine vollkommene Analogie mit den übrigen Wasserstoffsäuren hervor, da er ja gerade wie sie durch stärkere Säuren aus seiner Verbindung mit Basen

Digitized by

ausgetrieben wird. Ebenso schmeckt und reagirt er sehr stark sauer, und zersetzt die kohlensauren Salze unter heftigem Aufbrausen, so wie er auch mit der gröfsten Leichtigkeit die essigsauren, weinsauren und selbst kleesauren Salze zersetzt. Quecksilberoxyd wird von dieser Säure in der Kälte nicht aufgelöst; erhitzt man die Flüssigkeit, so wird die Säure zersetzt, in Blausäure, welche mit dem Quecksilberoxyd Cyanquecksilber bildet, und in Eisencyanür, welches sich auf Kosten eines Theils des Quecksilberoxyds, höher oxydirt, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Die auf diese Art bereitete Ferrocyanwasserstoffsäure stellt ein weifses, meistens schwach gelblich oder bläulich gefärbtes Pulver dar. Ist sie ganz trocken, so kann sie längere Zeit an der Luft liegen, ohne sich zu verändern. Im feuchten Zustande geht die Zersetzung schneller von statten, die Säure bläut sich allmählig und verwandelt sich nach und nach ganz in Berlinerblau.

Im bedeckten Platintiegel, und überhaupt bei abgehaltenem Luftwechsel verträgt sie längere Zeit 100°, ohne an Gewicht zu verlieren, oder sich merklich zu verändern. Mit der Zeit wird sie jedoch auch hier zersetzt. Erhitzt man sie stärker, so geht wasserleere Blausäure hinweg, und sich oxydirendes Eisencyanür bleibt zurück. Nimmt man die Erhitzung in einem Strome von kohlensaurem Gase vor und steigert die Temperatur nicht, oder kaum über 100°, so bleibt unter Verlust von Blausäure, weifses Eisencyanür zurück, welches jedoch bei wenigen Graden über 100° ebenfalls zersetzt wird. Im Wasser ist sie, wie bekannt, leicht löslich, und diese Lösung bei Zutritt der Luft gekocht, bläut sich, bei abgehaltener Luft hingegen setzt sie weifses Eisencyanür ab.

Im Alkohol ist die Ferrocyanwasserstoffsäure noch leichter löslich als im Wasser. Sie bildet eine syrupdicke wasserklare Lösung, welche sich ebenfalls beim längeren Stehen an der Luft oder beim Kochen zersetzt. Unter der Luftpumpe bilden sich

Digitized by Google

aus dieser Lösung ziemlich harte warzenförmige Krystalle von gelblicher Farbe.

Die auf die eben angeführte Weise erhaltene Säure ist wasserleer, wie das Resultat der von mir angestellten Analysen beweist. Wie schon oben angegeben, verliert sie bei 100° nichts an Gewicht. Es wurden zwei Analysen gemacht, die eine mit warmem Kupferoxyd, die andere ohne vorhergehendes Trocknen der Säure bei 100° mit in verschlossenen Röhren erkaltetem Kupferoxyd.

1) Bei 100° getrocknet und warm gemischt.

0,5343 gab CO_2 = 0,651 und H_2O = 0,0958.

0,4645 gab Fe_2O_3 = 0,169, entsprechend = 25,22 pCt. Fe.

2) Nicht bei 100° getrocknet und kalt gemischt.

0,5255 gab CO_2 = 0.6455 und H_2O = 0,1075.

0,503 gab Fe_2O_3 = 0,183, entsprechend = 25,08 pCt. Fe.

Stellen wir beide Resultate nebeneinander, und vergleichen sie mit dem berechneten Procentgehalt der wasserleeren Säure, so erhalten wir:

	I.		II.		berechnet.
Cyan	72,71	—	73,33	—	73,09
Wasserstoff . .	1,99	—	2,27	—	1,84
Eisen	25,22	—	25,08	—	25,06
	99,92	—	100,68	—	99,99.

Hieraus geht hervor, dafs die auf oben angegebene Weise erhaltene Säure die Zusammensetzung der bisher sogenannten hypothetisch trocknen Säure hat.

Da der grüne Niederschlag, welcher sich beim Kochen der Ferridcyanwasserstoffsäure für sich bildet, noch keiner Analyse unterworfen war, so veranlafste mich Hr. Prof. Liebig, eine solche mit demselben vorzunehmen.

Bei längerem Stehen der wässrigen Lösung der Ferridcyanwasserstoffsäure scheidet sich ein hellblaues krystallinisches Pulver ab. Wird die Auflösung gekocht, so wird die Zersetzung

beschleunigt, und zugleich die Farbe des Niederschlags verändert. Man erhält nämlich auf diese Weise ein sammtgrünes Pulver.

Um eine Lösung von Ferridcyanwasserstoffsäure in Wasser zu erhalten, zerlegt man bekanntlich Ferridcyanblei mit Schwefelsäure und filtrirt vom entstandenen schwefelsauren Bleioxyd ab. Man erhält auf diese Weise eine rothbraune Flüssigkeit, in welcher jene Säure gelöst ist. In einigen Werken der Chemie ist vorgeschrieben, das Ferridcyanblei mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Wollte man diese Angabe befolgen, so würde man keine Ferrid-, sondern Ferrocyanwasserstoffsäure erhalten, da erstere durch Schwefelwasserstoff reducirt wird, unter Abscheidung von Schwefel. Ueberhaupt wird die Reduktion jener Säure sehr leicht durch reducirende Mittel bewerkstelligt, wie z. B. durch Erwärmen der Säure oder ihres Kalisalzes mit Cyankalium, mit schwefliger Säure oder mit Zink und Salzsäure u. s. w.

Kocht man die auf oben angegebene Weise erhaltene Lösung längere Zeit, so wird nach und nach alle darin enthaltene Säure zerlegt, Blausäure entweicht, und ein schön dunkelgrün gefärbter Niederschlag fällt zu Boden. Er ist so fein zertheilt, dafs er leicht durch das Filter geht, ohne sich jedoch im Waschwasser zu lösen.

Dieser Niederschlag erträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung; bei 230° — 240° verwandelt sich seine grüne Farbe in blau, welche Farbenänderung mit einem Verlust an Cyan verbunden ist. Durch kaustisches Kali wird er leicht und schon in der Kälte gleich den ihm ähnlichen Verbindungen zersetzt.

Die hier folgenden Analysen wurden mit lufttrockener Substanz angestellt. Der Eisengehalt wurde bestimmt durch Verbrennen, und durch Abdampfen von Salpetersäure über dem zurückbleibenden Eisenoxyd, so lange bis das Gewicht desselben constant blieb. Dennoch variiren, wie man aus den folgenden

Digitized by Google

Zahlen ersehen wird, die den Eisengehalt betreffenden Resultate um 2 pCt., welcher Unterschied offenbar zu bedeutend ist, um als Fehler in der Analyse angesehen werden zu können, sondern es rührt diese Differenz von noch unverbrannter und mit dem Eisen innig verbundener Kohle her.

1) 0,6082 gab verbrannt an Eisenoxyd 0,3042 = 34,69 pCt. Fe.

2) 0,396 gab 0,191 Eisenoxyd = 33,44 pCt. Fe.

3) 0,4845 gab 0,249 Eisenoxyd = 35,6 pCt. Fe.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte folgende Resultate:

1) 0,548 gab CO_2 = 0,455. Wasser 0,0909

2) 0,555 gab CO_2 = 0,4645 Wasser 0,0860.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

	I.	II.	III.
Cyan . . .	49,52	. . . . .	49,89
Wasser . .	16,68	. . . . .	15,62
Eisen . . .	33,44	— 35,69 —	34,69.

Die Zersetzungsweise der Ferridcyanwasserstoffsäure giebt über die Zusammensetzung der analysirten grünen Verbindung den besten Aufschlufs. Bei längerem Kochen wird die Säure nämlich gänzlich zerlegt und es bilden sich keine andern Producte als der grüne Körper, von dem so eben die Rede war, und Blausäure, welche sich in reichlicher Menge entwickelt. Zieht man daher von der Zusammensetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure die Bestandtheile der Blausäure ab, und addirt Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältnifs wie sie Wasser bilden, hinzu, so entwickelt sich hieraus eine Formel, die so nahe mit dem Resultat der Analyse übereinkömmt, dafs man wohl kaum an ihrer Richtigkeit zweifeln kann.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure besteht aus:

$$Fe_2\ Cy_6 + (H\ Cy)_6.$$

Während des Kochens entweichen die 6 At. Blausäure und

ein Körper bleibt zurück, zusammengesetzt nach der Formel: $Fe_2\ Cy_6$. Dieser nimmt noch 3 At. Wasser auf und stellt so Eisencyanid dar, mit so viel Wasser verbunden als nöthig ist, um blausaures Eisenoxyd bilden zu können. Vergleichen wir nun die hiernach berechneten Resultate mit den gefundenen, so haben wir:

	berechnet.		I.		II.
2 At. Eisen	33,83	—	33,44	—	34,69
6 „ Cyan	49,35	—	49,52	—	49,89
3 „ Wasser . . .	16,78	—	16,58	—	15,62.

Hienach sieht man, dafs jene einfache Zersetzungsweise wirklich statt hat, und dafs der grüne Körper wasserhaltiges Eisencyanid ist.

Es sey mir erlaubt, schliefslich noch einige Worte über die Bereitung des Ferridcyankaliums anzuführen. Es ist bekannt, wie leicht beim Hindurchleiten von Chlor durch eine Lösung von Blutlaugensalz ein Ueberschufs dieses oxydirenden Mittels eine Zersetzung des schon gebildeten Ferridcyankaliums hervorruft, und wie schwer es dann hält, den dabei gebildeten grünen Körper von den rothen Krystallen ganz zu trennen, da derselbe so leicht durch das Filter geht. Nur durch vielfaches Umkrystallisiren erhält man dann die Krystalle ganz rein davon, welche Operationen immer mit Verlust verbunden sind. Nach folgendem Verfahren wird man sogleich bei der ersten Krystallisation reine und schöne Krystalle erhalten. Man leite das Chlor durch eine sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz, dampfe sodann, wenn die Oxydation vollständig stattgefunden hat, ab, und setze der kochenden, bis zum Krystallpunkt abgedampften Flüssigkeit einige Tropfen kaustischen Kali's zu. Der grüne Körper wird hiedurch zersetzt, und Eisenoxyd scheidet sich flockig ab. Man sieht es sehr leicht, wann dieser Punkt eingetreten ist, und hat sich zu hüten, nicht zu viel Kali zuzusetzen, weil dadurch das Ferridcyankalium in Ferrocyankalium

übergeführt wird. Man filtrirt heifs vom gebildeten Eisenoxyd ab, und läfst die dunkelpurpurroth gefärbte Flüssigkeit sehr langsam erkalten, wo sich dann eine sehr schöne Krystallisation des Salzes bilden wird.

Beiträge zur pathologischen Chemie;

von Dr. med. *J. Scherer* in Würzburg.

Bei dem mit Recht in der neueren Zeit so sehr gefühlten Bedürfnisse in der Physiologie und Pathologie, nähere Aufklärung über die Vorgänge im Organismus im gesunden und kranken Zustande zu erhalten, sind es namentlich zwei Wissenschaften, welche zur Aufhellung dieser Fragen führen können, und welche in ihrer richtigen Anwendung und bei nüchternen, daraus abgeleiteten Folgerungen, ein neues Licht über viele seither noch dunkle Gegenstände verbreiten müssen. Diese sind die organische Chemie in ihrer Anwendung auf die Erklärung der vor sich gehenden Mischungsänderungen und Umwandlungsprozesse, und pathologische Anatomie mit Hülfe des Mikroskopes als die morphologischen Veränderungen der festen Theile untersuchend. Es ist eine in der jetzigen Zeit zur heiligen Pflicht erwachsene Aufgabe gröfserer pathologischer Anstalten und Hochschulen, die ihnen gebotenen Mittel zur Kultur dieser Zweige der Wissenschaft zu benutzen, und bei der Menge der in derselben vorkommenden interessanten Krankheitsfälle eine genaue Würdigung derselben in beiden oben berührten Hinsichten stattfinden zu lassen.

Es ist aber auch Pflicht eines jeden gebildeten Arztes, sich Kenntnisse in diesen Wissenschaften und ihrer Anwendung zu verschaffen, und wehe demjenigen, welcher zögert, alsbald damit zu beginnen; die schnelle Zunahme der Thatsachen und Er-

fahrungen in dieser Beziehung wird sich von Tag zu Tag vermehren, und um so schwerer wird ihm dann später werden, das Versäumte nachzuholen. Betrachten wir nur im Allgemeinen die wichtigen Aufschlüsse, die uns beide Wissenschaften schon während der kurzen Zeit ihres Bestehens, über manche Krankheitsformen, über viele physiologische Vorgänge im Organismus gaben, so ist es einleuchtend, dafs eine fortgesetzte Kultur derselben, eine Vermehrung der Resultate, für die Folge Aufserordentliches leisten mufs.

Damit aber die erhaltenen Resultate nicht als vereinzelte Thatsachen und Fälle dastehen, ist eine stete genaue Zusammenstellung mit allen dabei zu berücksichtigenden Momenten, mit Nahrung, Getränke, Heilmitteln und namentlich auch mit den Krankheitserscheinungen selbst nothwendig. Nur dadurch können solche Untersuchungen von Nutzen für die Medizin werden, während sie bei Nichtberücksichtigung dieser Momente zum Theil werthlos und ohne Erfolg dastehen. Werden aber diese Momente dabei ins Auge gefafst, und mit den durch die chemische und mikroskopische Untersuchung erhaltenen Resultaten verglichen, so mufs jeder auch noch so geringe Beitrag von Nutzen werden zur Aufführung des grofsen Gebäudes der Wissenschaft.

Dafs aber dieses geschehe, dazu ist nothwendig, dafs sich die Aerzte selbst mit diesen Wissenschaften bekannt machen, um, wenn auch nicht einem jeden die Zeit und Gelegenheit gegeben ist, dergleichen Untersuchungen selbst auszuführen, doch wenigstens eine Kenntnifs davon zu haben, und die von andern gelieferten Resultate verstehen und würdigen zu können. Unkenntnifs eines Faches hat gewöhnlich eine vornehme Nichtachtung desselben zur Folge, die sich nur zu oft selbst bestraft.

Ich möchte daher, was Liebig so treffend von der Physiologie sagt, auch auf die Pathologie anwenden: „So lange die „Pathologie Aufschlüsse von der Chemie erwartet, ohne selbst

Digitized by Google

„mit Hand anzulegen, wird sie nie von ihr vollkommen befrie-
„digt werden."

Dankend und rühmend mufs ich hier anerkennen, dafs die hiesige medizinische Fakultät die Wichtigkeit beider Zweige für ihre Wissenschaft erkannt hat, und dafs namentlich die Herren Oberärzte des Juliusspitals und der Entbindungsanstalt, und insbesondere der Oberarzt der medizinischen Klinik, Herr Hofrath von Markus, jede Gelegenheit benutzte, chemische Untersuchungen von pathologischen Producten mir zur Untersuchung anzuvertrauen, und die Resultate derselben für die Erklärung der Genesis und Wirkung der einzelnen Krankheiten zu benützen.

Ich werde in dem Folgenden die von mir in dieser Hinsicht am hiesigen Juliusspitale untersuchten interessanteren Fälle mittheilen, und mit jedesmaliger Angabe der zum Verständnifs des Ganzen wichtigsten pathologischen Krankheitserscheinungen und übrigen influenzirenden Momenten belegen.

Wenn dieselben in chemischer Hinsicht durch die dabei beobachteten Zersetzungserscheinungen und Mischungsänderungen von Interesse sind, so werden sie auf der andern Seite auch in medizinischer Hinsicht, wie ich glaube, einigermafsen dazu beitragen, die oft verwickelten Erscheinungen etwas aufzuhellen, und aus der Kenntnifs der Zusammensetzung der Secreta auf die dieselben bedingenden organischen Prozesse rückwärts schliessen zu lassen.

I. Ueber die Harnsedimente aus Harnsäure in der Krisis mancher Krankheiten.

Bei der Untersuchung mehrerer Arten von kritischem Urin, kam mir die schon so viel besprochene Ausscheidung der Harnsäure als ziegelrothes Sediment öfter vor. Bekannt ist, dafs der Harn in diesen Krankheiten beim Lassen hell und klar, nach kürzerem oder längerem Stehen sich trübt und zuletzt ein starkes, röthliches amorphes Sediment zeigt. Filtrirt man dasselbe nach

Digitized by Google

seiner vollkommnen Abscheidung ab, so überzieht es das Filtrirpapier mit einer dünnen rosenrothen oder phirsichblüthfarbenen Schichte, welche sich bei der Untersuchung als Harnsäure mit nur äufserst geringen Spuren von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk zu erkennen giebt *). Unter dem Mikroskope ist es ein amorphes Pulver.

Läfst man dieses Sediment aber mehrere Tage mit dem Urin stehen, so bilden sich bisweilen sehr viele röthliche rektanguläre oder rhombische Tafeln und Prismen von krystallisirter Harnsäure von ausgezeichnet schöner Krystallgestalt.

Man hat diese Ausscheidung von Harnsäure auf mehrfache Weise zu erklären gesucht.

Scheele nahm an, dafs die Harnsäure frei im Harne enthalten sey, durch die Wärme des Urins gelöst, und sich beim Erkalten als in kaltem Wasser weniger löslich präzipitire. Dagegen spricht aber, dafs wir diesen Niederschlag oft mit der 6fachen Menge Wasser bis zum Kochen erhitzen können, ohne dafs sich derselbe wieder auflöste. Ferner scheidet sich eine Harnsäure, die als solche gelöst ist, beim Erkalten stets krystallinisch ab und nur spärlich. — Andere Chemiker nahmen an, die Harnsäure sey im Urin an Ammoniak gebunden, und dieses entweiche nach und nach zum Theil, und so scheide sich die Harnsäure aus. Dagegen spricht aber, dafs das harnsaure Ammoniak, wenn nicht schwerer, doch ebenso schwer löslich ist, als reine Harnsäure, und dafs dessen Ammoniak, als durch eine Säure fixirt, nicht entweichen kann. Wetzlar behauptete, sie sey an Natron gebunden, allein dagegen wandte man ein, dafs die Harnsäure, eine ziemlich schwache Säure, dann durch die freie Milchsäure des Harns abgeschieden seyn müfste; und Berzelius sagt: es sey nicht unmöglich, dafs die Harnsäure bei der

*) Dieser kohlensaure Kalk möchte wohl vor dem Einäschern milchsaurer Kalk gewesen seyn.

Temperatur des Körpers mit der Phosphorsäure und Milchsäure in ihren sauren Salzen das Gleichgewicht halten könnte, aber wahrscheinlich sey es nicht. Duvernoy glaubt aus seinen Versuchen und namentlich daraus, dafs einige Grane harnsaures Kali in 2—3 Unzen heifsem Wasser gelöst, beim Zusatz einer stärkern Säure die Harnsäure augenblicklich ausscheiden, die gleiche Menge dieses Körpers dagegen in derselben Quantität Urin gelöst, auf Zusatz von Säure die Harnsäure erst nach längerer Zeit in Pulver oder Krystallen abscheidet, schliefsen zu müssen, dafs der Farbstoff des Harns das Lösungsmittel der Harnsäure im Harne sey, gleichgültig ob dieselbe als freie Säure, oder als harnsaures Natron im Urin enthalten sey, indem im letztern Falle das harnsaure Natron vor der Zersetzung durch die freie Säure des Harns geschützt werde. Der Grund, warum die Harnsäure nach einiger Zeit sich absetze, scheine in der dem Farbstoffe eigenen Neigung zur Zersetzung zu liegen, wodurch derselbe seine schützende Kraft für die Harnsäure oder das harnsaure Alkali verliere.

Allerdings mag dieser sogenannte Extractivstoff des Harns einestheils zur Löslichkeit der Harnsäure selbst beitragen, dafs er aber das harnsaure Natron blos als solcher, vor der Zerlegung durch die freie Milchsäure schütze, glaube ich verneinen zu müssen, und im Gegentheile behaupten zu können, dafs gerade der Extractivstoff selbst es sey, welcher bei seiner anerkannt leichten Umwandlung die Ausscheidung der Harnsäure bewirke.

Bekannt ist es, dafs solcher kritische Harn, der gleich nach dem Lassen noch hell und klar ist, mit einer Säure versetzt, augenblicklich dieses Sediment erscheinen läfst. Was ist also natürlicher, als anzunehmen, dafs die freiwillige Ausscheidung nach einiger Zeit, ebenfalls Folge einer auftretenden freien Säure ist, welche die an ein Alkali gebundene Harnsäure, sowie dorten plötzlich, so hier allmählig zerlegt. Man möchte mir dagegen einwenden, dafs solcher Harn schon gleich im Anfange sauer

Digitized by

reagirt, und doch die Ausscheidung erst nach einiger Zeit erfolgt. Allein wir wissen, dafs wenn die Produkte einer Zerlegung nicht vollkommen unlösliche Körper sind, die Zerlegung meistens eine partielle und keine totale ist, dafs sie aber durch Vermehrung der Masse des zerlegenden dritten Körpers nach und nach zur totalen werden kann, wenn der eine der ausgeschiedenen Körper ein unlöslicher oder schwerlöslicher ist. Nehmen wir also an, es sey in diesem kritischen Harne eine grofse Quantität Harnsäure an Natron gebunden, gelöst, wie dieses auch wirklich der Fall ist, so mufs die im Anfange vorhandene freie Milchsäure nebstdem, dafs ein Theil derselben den basischen phosphorsauren Kalk gelöst enthält, auch zerlegend auf das harnsaure Natron einwirken. Es wird sich milchsaures Natron zum Theil bilden und Harnsäure ausgeschieden seyn. Diese geringe Menge ausgeschiedener Harnsäure ist in dem Urine löslich, vielleicht wie Duvernoy mit Recht glaubt, zum Theil bedingt durch den vorhandenen Extractivstoff. Allein eben dieser Extractivstoff ist ein Körper, der sehr zur Zersetzung geneigt ist, und namentlich, so lange er mit dem als Ferment wirkenden Blasenschleim in dem Urine zusammen ist.

Er wird sich also zerlegen, dadurch seine schützende lösende Kraft für die Harnsäure verlieren. Es wird Harnsäure sich unlöslich ausscheiden, aber eben durch diese Ausscheidung der Harnsäure die Milchsäure relativ an Masse im Verhältnifs zur Harnsäure sich vermehren.

Die Milchsäure wird dadurch aufs Neue zerlegend auf das harnsaure Natron einwirken und wieder Harnsäure ausscheiden, und so wird sich dieser Prozefs fortsetzen, bis alle Harnsäure abgeschieden ist, und die Milchsäure sich mit allem Natron verbunden hat. Eine geringe Menge Harnsäure wird natürlich in der Flüssigkeit vermöge ihrer Löslichkeit in Auflösung bleiben.

Nun beobachten wir aber nach der Ausscheidung sämmtlicher Harnsäure, dafs der Harn, anstatt an freier Säure verloren

zu haben, dieselbe noch ebenso vollständig besitzt, wie früher, ja im Gegentheile noch saurer auf Lakmuspapier reagirt. Ich glaube daher noch eine andere Bedingung der Ausscheidung der Harnsäure annehmen zu müssen, und zwar die Bildung von Milchsäure aus dem sich zersetzenden Extractivstoffe des Harns. Dafür spricht erstens das ebenerwähnte Sichgleichbleiben der Reaktion, ja sogar meistens die stärker saure Reaktion des Harns nach abgeschiedener Harnsäure.

Zweitens findet man in solchem Urin, wenn man denselben vor der Ausscheidung der Harnsäure mit Alkohol versetzt, welcher bekanntlich die Zersetzung, hier also die des Extractivstoffes hindert, in dem abgedampften Rückstand viel weniger Milchsäure und milchsaure Salze, als wenn man denselben ohne diese Vorsicht nach vollkommener Ausscheidung des Sedimentes, also vollkommen erfolgten Umwandlung des Extractivstoffes in Milchsäure, abdampft.

Und drittens kann die Ausscheidung des Sedimentes ganz oder theilweise gehindert werden, wenn man den Urin bald nach dem Lassen und bevor noch Ausscheidung erfolgte, entweder mit Alkohol versetzt, oder abfiltrirt, also vom Ferment trennt, oder kocht, wodurch ebenfalls, wie wir wissen, die Gährung verhindert wird.

Zur Bestätigung dieser Behauptungen will ich einige von mir in dieser Beziehung angestellte Versuche anführen.

Der Harn eines an Nephritis chronica Leidenden, welcher stets nach einiger Zeit bedeutende Ausscheidungen von Harnsäure machte, wurde bevor dieses geschah, folgendermafsen behandelt:

Ein Theil desselben wurde sogleich filtrirt, der andere unfiltrirt stehen gelassen. Von dem Filtrirten wurde eine kleine Quantität in einem Reagenzgläschen sich selbst überlassen. No. I. Eine gleiche Quantität des unfiltrirten Harnes wurde in ein anderes Gläschen No. II. gegeben und stehen gelassen. No. III.

Eine ebenso grofse Menge filtrirten Harnes wurde mit Alkohol versetzt. No. IV. Dasselbe mit unfiltrirtem gethan. No. V. Eine gleiche Menge filtrirten Harnes wurde in einem solchen Gläschen gekocht und dann stehen gelassen. No. VI. Dasselbe mit unfiltrirtem Harn in gleicher Menge gethan.

Nach 4 Stunden hatte No. I. ein sehr unbedeutendes Sediment von Harnsäure abgesetzt. No. II. dagegen sehr viel. No. III. hatte gar kein Sediment. No. IV. eine ganz geringe Spur. No. V. hatte eine Spur, No. VI. etwas mehr. Nach 24 Stunden hatte No. I. etwas mehr abgesetzt. No. II. sehr viel. No. III. noch gar kein Sediment. No. IV. ebensoviel als nach 4 Stunden. No. V. und VI. die gleiche Menge nach 4 Stunden.

Ich schüttete sodann eine andere Quantität des Harns sogleich nachdem er aus der Blase entleert war, in Weingeist. Es entstand eine schleimige Trübung ohne Niederschlag. Eine andere Quantität desselben Harnes liefs ich ohne Weingeistzusatz stehen. In dem ersteren war nach 12 Stunden noch keine Harnsäure-Ausscheidung eingetreten, doch stellte sie sich nach 15 Stunden allmählig ein und schritt sehr langsam vorwärts. Mischte man eine kleine Probe mit Salzsäure, so entstand augenblicklich das ziegelrothe Sediment. — Der nicht mit Weingeist versetzte Harn hatte nach 3 Stunden schon viel Harnsäure abgesetzt, und als er filtrirt wurde, setzte das Filtrat abermal nach 2 Stunden Harnsäure ab.

Der mit Weingeist behandelte Harn gab beim Verdunsten und Ausziehen des nicht vollkommen zur Trockne gelangenden Rückstandes mit Alkohol eine schwarzbraune Flüssigkeit, die durch Verdunsten im Wasserbade eine extractartige syrupdicke Masse von wenig saurer Reaktion hinterliefs. Diese extractartige Masse konnte nicht zum Festwerden gebracht werden und enthielt nur eine geringe Spur milchsaurer Salze. — Der nicht mit Weingeist versetzte Harn gab, nachdem er vollkommen die Harnsäure ausgeschieden hatte, beim Verdampfen, Ausziehen mit Al-

kohol und Verdunsten dieses Auszugs eine salinische Masse, die im Wasserbade fest wurde und eine grofse Menge langsam Wasser anziehender milchsaurer Salze enthielt.

Es ist evident, dafs durch Alkohol und Siedhitze die Zersetzung des Extractivstoffes und die Bildung von Milchsäure gehindert wurden, durch Filtriren nur theilweise, indem doch wahrscheinlich geringe Mengen von Ferment mit durch das Filter gingen. Dafs in dem gekochten Harn sich etwas Harnsäure ausschied, möchte vielleicht daraus zu erklären seyn, dafs durch die Wärme die Einwirkung der schon vorhandenen Milchsäure auf das harnsaure Natron gesteigert wurde, ferner aus dem beim Kochen zum Theil verdunsteten Wasser, wo zwar das heifse Wasser die Harnsäure noch gelöst erhalten konnte, nicht aber das kalte. Dafür spricht auch der Umstand, dafs sich in diesem geringen Sedimente alsbald nach der Abscheidung schon rothe Krystalle von Harnsäure fanden, in dem durch Auftreten und Einwirken der gebildeten Milchsäure dagegen entstandenen von No. II., selbst nach 24 Stunden noch nicht, was also eine langsamere Abscheidung aus dem gelösten Zustande beweist.

Endlich kann auch durch die anfangs beim Erhitzen nur allmählig sich steigernde Temperatur eine raschere Umsetzung des Extractivstoffes in Milchsäure bewirkt worden seyn, so dafs dieselbe in gröfserer Quantität auftrat, daher auch mehr Harnsäure ausschied. Dafs durch eine nur mäfsig erhöhte Temperatur die Bildung der Milchsäure beschleunigt werde, davon überzeugte ich mich ebenfalls durch einen direkten Versuch, indem ich nämlich gleiche Quantitäten dieses Harns abwog, den einen derselben kalt stehen liefs, den andern bei einer Temperatur von 30° C. erhielt. Letzterer schied viel früher die Harnsäure aus als ersterer.

Dieselben Versuche wurden mit ganz gleichem Resultate bei

Digitized by Google

2 andern Arten von Urin, aus der Krisis von Pneumonie und Pleuritis widerholt *).

Dafs nun in dem angeführten Harne die Harnsäure an Natron gebunden war, und sich milchsaures Natron bildete, schien mir deshalb höchst wahrscheinlich, weil das alkoholische Extract desjenigen Theiles des Urins, welcher seine Zersetzung vollendet und die Harnsäure ausgeschieden hatte, stets grofse Quantitäten milchsauren Natrons enthielt, welche sich beim Einäschern durch die stark alkalische Reaktion der Asche, beim Zersetzen mit Salzsäure an der Entwicklung von Kohlensäure, und bei der hierauf erfolgenden Krystallisation, unter dem Mikroskope ganz deutlich als Kochsalzkrystalle erkennen liefsen. Ebenso gab der Rückstand der Verbrennung beim Versetzen mit Platinchlorid keinen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Dagegen zeigte der Harn, dessen Extractivstoff durch fortwährenden Zusatz von Alkohol beim Verdampfen an der Umsetzung in Milchsäure gehindert worden war, in seinem Alkoholextracte neben weniger Milchsäure überhaupt, auch namentlich nur eine äufserst geringe Quantität von kohlensaurem Natron beim Einäschern. Aber es löste sich beim Auswaschen mit Wasser die meiste Harnsäure auf und der wässrige Auszug gab beim Einäschern eine ansehnliche Menge kohlensaures Natron und phosphorsaures Natron, so wie auch in einer Probe desselben auf Zusatz von Salzsäure sich Harnsäure ausschied.

Dieser Harn zeigte nebst den grofsen Quantitäten von harnsaurem Natron auch viel durch Milchsäure gelösten phosphorsauren Kalk, der sich beim Abfiltriren des Harnsäuresedimentes und Zusatz von Ammoniak in grofser Menge niederschlug. Sowie wir daher auf der einen Seite die Bildung der Milchsäure

*) Eine genaue quantitative Bestimmung der relativen Mengen von Milchsäure war mir, bei Mangel an Zeit bis jetzt nicht möglich; doch hoffe ich dieselbe baldmöglichst nachzutragen.

schon innerhalb des Organismus erfolgen sehen, wodurch der in dem Albumin enthaltene basisch phosphorsaure Kalk, der sich nach dessen Umsetzung in Harnstoff und Harnsäure als unlöslicher Körper ausscheiden würde, durch Milchsäure gelöst wird, so sehen wir auf der andern Seite bei dem raschen Secretionsprozesse der in diesen Krankheiten in den Nieren erfolgt, den Extractivstoff in grofser Menge sich ausscheiden, allein der einmal eingeleitete Prozefs setzt sich auch aufserhalb des Körpers fort, es bildet sich auch hier noch Milchsäure und zerlegt das harnsaure Natron. Es ist klar, dafs wenn diese Zerlegung schon in den Nieren stattfindet, oder in der Blase, also in Krankheiten mit verminderter Energie des Ausscheidungsprozesses, oder in einem länger in der Blase verweilenden Harne, dafs dann diese Zerlegung schon hier vollkommen erfolgen mufs und damit die Diathese zu Harnsteinen gegeben ist. Dieses wird aber um so eher stattfinden, wenn durch einen gleichzeitig krankhaft gereizten Zustand der Blase eine qnantitative Vermehrung der Absonderung dieses Organs, nämlich des Blasenschleimes stattfindet, und wenn dieser krankhafte Blasenschleim als stärker fermentirend wirkender Körper auch wieder eine schnellere Bildung von Milchsäure hervorruft. Daher finden wir so häufig als Kern der Blasensteine einen eingetrockneten Schleimpfropf, um welchen sich dann natürlicherweise vermöge der Adhäsion bei der Krystallbildung die Partikelchen der Harnsäure zuerst anlagern. Diese vermehrte Erzeugung von Harnsäure hängt aber innig zusammen mit Stockungen des Blutes im Abdominalsysteme und diese mit verminderter Zufuhr von Sauerstoff. Sowie nämlich auf der einen Seite durch viele Bewegung in freier Luft, duch Arbeiten eine vermehrte Aufnahme von Sauerstoff, folglich auch vermehrte Ausscheidung von Kohlenstoff, und in Folge davon verminderte Harnsäurebildung stattfindet, so wird auf der andern Seite bei sitzender Lebensweise, bei Mangel an Bewegung, bei verminderter Aufnahme von Sauerstoff, also auch verminderter Kohlensäure-

Digitized by

Ausscheidung sich mehr Harnsäure erzeugen und relativ weniger Harnstoff; und diese vermehrte Harnsäureerzeugung wird mit dem Natron des Blutes innig zusammenhängend, durch gleichzeitige stärkere Erzeugung von Milchsäure die Veranlassung der Harnsteine werden.

Umgekehrt wird eine vermehrte Aussonderung von Harnstoff, bei gleichzeitig krankhafter Blasenschleimsekretion eine, durch Zersetzung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak, mehr alkalische Beschaffenheit des Harns erzeugen, die Milchsäure wird durch das kohlensaure Ammoniak neutralisirt werden, daher der phosphorsaure Kalk sich als basischer abscheiden, und so eine andere Art von Harnsteinen bedingen.

Nicht ohne Interesse möchte noch bei obigem Harne folgende Beobachtung seyn. Theils um die auf die Urinwerkzeuge reizend einwirkende saure Beschaffenheit des Harns zu neutralisiren, theils auch um das Verhalten des Harnes selbst zu beobachten vermochte ich den ordinirenden Arzt dem Patienten kohlensaures Natron zu reichen. Allein derselbe vertrug es nicht, es bewirkte ihm Drücken im Magen und Durchfall nebst Blähungen. Auf die interessante Beobachtung Wöhler's mich stützend, dafs pflanzensaure Alkalien im Organismus in kohlensaure verwandelt und als solche mit dem Urin entleert werden, erhielt der Kranke nun statt dessen eine Saturation von Natron carbonicum mit Acidum citri, welches er gut vertrug. Der Urin hörte alsbald auf Ausscheidung von Harnsäure zu machen, obschon dieselbe noch in derselben Menge darin enthalten war und sich auf Zusatz von Salzsäure auch sogleich zu erkennen gab. Der Harn zeigte nur eine geringe Trübung, wahrscheinlich von ausgeschiedenem phosphorsaurem Kalke herrührend, denn dieselbe, anstatt zuzunehmen, verschwand nach einiger Zeit beim Stehen. Der Harn blieb zwei Tage stehen, ohne eine Ausscheidung von Harnsäure zu machen. Erst am 3ten Tage trat dieselbe ein, und viel langsamer als sonst. Der Harn zeigte beim Abdampfen

Digitized by Google

eine viel gröfsere Menge anorganischer löslicher Salze, namentlich beim Einäschern eine stark alkalische Asche. Offenbar war hier einerseits durch das kohlensaure Natron eine Neutralisation der Milchsäure erfolgt, sie konnte nicht sobald auf das harnsaure Natron einwirken, anderntheils durch den Reichthum des Harns an alkalischen Salzen auch eine Verzögerung der Zersetzung bewirkt worden. Die Quantität der abgeschiedenen Harnsäure war selbst nach 6 Tagen noch geringer als früher nach 6 Stunden*).

Wir erkennen aber auch aus dieser Erfahrung wieder, wie sehr wir bei dergleichen Untersuchungen alle Momente, und insbesondere auch die Heilmittel ins Auge fassen und berücksichtigen müssen. Hätten wir aus dieser Nichtausscheidung von Harnsäure nach einigem Stehen auf eine absolute Verminderung derselben schliefsen wollen, so würden wir uns gewifs sehr getäuscht haben. Wir erkennen daraus wieder die Wichtigkeit chemischer Kenntnisse für den Arzt bei Behandlung von Krankheiten und Beurtheilung der vorkommenden Ausscheidungen.

Wir können ferner daraus schliefsen, dafs das kohlensaure Natron, welches zur Verhütung der Concremente aus Harnsäure oft gegeben, von manchen Kranken aber nicht vertragen wird, ganz gut durch citronsaures oder irgend ein anderes pflanzensaures Alkali ersetzt werden könne.

Dafs bei Untersuchungen von Harn in Krankheiten namentlich bei Bestimmung der Quantitäten von Harnstoff im Urin ebenso sehr auf die Nahrungsmittel des Kranken Rücksicht genommen werden mufs, dafs hiebei die weniger stickstoffhaltige Kost die Kranke gewöhnlich erhalten, auch eine Verminderung des Harnstoffes schon an und für sich bedingen mufs, dieselbe also nicht

---

*) Sobald man die Darreichung des citronsauren Natrons auch nur einige Stunden aussetzte, machte der Harn alsbald ein Sediment, während bei Wiederdarreichung desselben das Sediment augenblicklich cernirte. Es scheint daher der Uebergang dieser Salze in den Urin sehr schnell zu erfolgen.

Digitized by

allein auf Rechnung der Krankheit geschrieben werden darf, leuchtet ein. Gewifs mufs sich aber bei gehöriger Würdigung sämmtlicher Momente, aus solchen Untersuchungen und aus der Kenntnifs der Metamorphosen der einzelnen Stoffe eine neue Aera für Medizin eröffnen.

Sowie nun dieser Harn nach dem Lassen eine Metamorphose durchläuft, welche sich mit der Bildung von Milchsäure aus dem sogenannten Extractivstoffe endigt, so beginnt mit der Abschliessung dieses Prozesses mit der vollendeten Umwandlung des Extractivstoffes in Milchsäure sogleich eine andere Umsetzung.

Läfst man nämlich solchen Harn, der eine stark saure Reaktion zeigt, auf dem Harnsäure-Niederschlage stehen, so sieht man nach Verlauf von 4—5 Tagen, dafs die meiste niedergeschlagene Harnsäure wieder verschwindet, dafs der Harn zuerst neutral, endlich sogar alkalisch wird, und gleichzeitig damit sich ein feines weifses Häutchen auf der Oberfläche des Harnes ansetzt.

Betrachtet man dieses Häutchen unter dem Mikroskope, so sieht man es aus einer Masse kleiner Fermentkügelchen zusammengesetzt, wovon die Mehrzahl und zwar die kleineren vollkommen rund, einzelne aber mehr scheibenförmig und mit einem ringförmigen Kerne versehen sind.

Ich hielt dieselben im Anfange für harnsaures Ammoniak, überzeugte mich aber bald durch eine Probe mit Salpetersäure, dafs es dasselbe nicht sey. — Auch sind bisweilen mehrere solcher kleinen Kügelchen zu einer einzigen grofsen aggregirt, die dann undurchsichtig und schwarz erscheint, an deren hellem Rand aber mittelst stärkerer Vergröfserung die einzelnen dieselbe constituirenden Kügelchen gut zu erkennen sind. Diese Fermentkügelchen gaben beim Verbrennen eine ganz geringe Menge neutraler Asche von phosphorsaurem Kalk.

Der Harn ist nun durchaus trüb von ausgeschiedenem phosphorsaurem Kalk und diese Trübung nimmt stets zu, indem sich

Digitized by Google

nun auch das gebildete Ammoniak mit der anfangs wieder gelösten Harnsäure zu unlöslichem harnsaurem Ammoniak verbindet, welches sich allmählig als gelber, unter dem Mikroskop im Dunklen mit einzelnen Härchen besetzten Kugeln erscheinender Niederschlag absetzt.

Ob nun dieses anfängliche Verschwinden des Harnsäuresedimentes in dem zuerst neutral und später alkalisch werdenden Harne, durch wieder frei werdendes Natron bedingt werde, ob dieses Natron durch auftretendes Ammoniak theilweise von der Milchsäure getrennt werde, und sodann die abgeschiedene Harnsäure auflöse, wage ich nicht zu entscheiden, obschon es sich durch partielle Zerlegung, durch Theilung der Milchsäure unter beide Basen, vielleicht erklären liefse. So viel ergab übrigens die Beobachtung, dafs der gröfste Theil des Harnsäuresediments nach längerem Stehen wieder verschwindet, und dafs wenn man die Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure versetzt, augenblicklich wieder der Niederschlag von Harnsäure entsteht, während in demselben Harne von wieder erfolgter Lösung der Harnsäure durch Salzsäure keine Spur eines Niederschlages entstand, ein Beweis, dafs alle Milchsäure ausgeschieden war.

Bleibt dieser Harn, in welchem die Harnsäure wieder in Auflösung gekommen war, noch einige Tage stehen, geht die Ammoniakbildung noch weiter fort, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Harnsäure aufs Neue als harnsaures Ammoniak ab, und Säuren bewirken nun in der filtrirten Flüssigkeit abermal keinen Niederschlag, ein Beweis, dafs das harnsaure Ammoniak wieder vollkommen niedergeschlagen ist.

In dem vollkommen alkalisch gewordenen Harne treten jetzt eine Menge Infusionsthierchen auf, welche in dem sauren und neutralen Harne vollkommen fehlten.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei Harnsteinen aus harnsaurem Ammoniak bestehend ein ähnlicher Prozefs in der Blase erfolgt seyn müsse; es mögen dieselben bei einem an Harnsäure

Digitized by

reichen Harne stets dann entstehen, wenn durch Auftreten von kohlensaurem Ammoniak, gebildet durch zersetzten Harnstoff, die in dem Urin wahrscheinlich meistens an Natron gebundene Harnsäure zerlegt und unlösliches harnsaures Ammoniak gebildet wird. Und gerade dieses Auftreten von kohlensaurem Ammoniak ist bedingt durch eine stärkere fermentirende Wirkung des Blasenschleimes, und wie alle meine seither gemachten Beobachtungen ergeben, wirkt der Blasenschleim, welcher bei entzündlicher oder katarrhalischer Reizung der Schleimhaut der Harnwege abgesondert wird, viel stärker zersetzend, viel schneller die Umwandlung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak bedingend, als derjenige, welcher bei gesundem Zustand der Schleimhaut secernirt wird.

Es ist daher auch die schon oft aufgestellte Behauptung, dafs Harnsteine durch entzündliche Reizung der Blasenschleimhaut bedingt würden, in dieser Beziehung gewifs sehr oft die richtige, vorausgesetzt, dafs ein Urin damit verbunden ist, welcher reich ist, entweder an Harnsäure, oder harnsaurem Natron, oder an gelöstem phosphorsaurem Kalk.

Wir können uns hiernach auch leicht erklären, wie einzelne Schichten der Harnsteine verschiedene chemische Constitution haben können.

Setzen wir den Fall, es bildet sich durch Vorwalten der Milchsäure aus dem an Harnsäure oder harnsaurem Natron reichen Harne ein krystallinisches Sediment von Harnsäure. Dieses wird nicht vollkommen mit dem Urin entleert. Es bleibt eine geringe Quantität Harnsäure in der Blase zurück.

Der Harn macht neue Niederschläge von Harnsäure und der zurückgebliebene Rest wird der Anfangspunkt, um den sich eine neue Masse aggregirt. Die gebildete Harnsäure nimmt an Menge in dem Harne zu und scheidet sich in amorpher Gestalt ab. Der Stein vergröfsert sich durch Ansatz amorpher Harnsäure und hat bereits 2 verschiedene Schichten. Als fremder Körper

Digitized by Google

wird er nun schon als Reiz auf die Blasenschleimhaut wirken, und einen qualitativ veränderten Blasenschleim hervorrufen. Tritt nun gleichzeitig die Milchsäure in dem Harne mehr zurück, so wird leicht durch Einwirkung des Blasenschleims Zersetzung von Harnstoff und damit Niederschlag von harnsaurem Ammoniak stattfinden. Es wird sich eine 3te verschiedene Schichte bilden. Dieselbe wird schnell zunehmen. Durch ein momentan wieder stärkeres Auftreten von Milchsäure kann die Oberfläche des mit harnsaurem Ammoniak überkleideten Steines wieder zersetzt und in reine Harnsäure verwandelt werden, indem ihm die Milchsäure das Ammoniak entzieht, und die Harnsäure als schwerlöslicher Stoff sitzen bleibt. Durch Wiederzurücktreten der Milchsäure und Prävaliren der Phosphate kann alsdann bei gleichzeitig wieder entstehender Zersetzung von Harnstoff nun auch phosphorsaurer Kalk sich auf die Oberfläche ablagern und wir erhalten eine Rinde von phosphorsaurem Kalk.

Dafs je nach der verschiedenen Beschaffenheit des Harns darin mannigfaltige Abänderungen und Modifikationen eintreten können, dafs also ein Heilmittel, sey es kohlensaures Natron, seyen es Säuren, nicht stets auflösend auf die Harnsteine wirken könne, und dafs jederzeit dabei ein genaues Augenmerk auf den wechselnden Zustand des Harnes gerichtet werden müsse, leuchtet ein. Es geht aber auch daraus hervor, wie wichtig die Kenntnifs und Untersuchung dieser wechselnden Zustände des Harnes für die Behandlung der Krankheit sey, und wie sehr ein genaues Studium und Bekanntschaft mit diesen so leicht anzustellenden Prüfungen jedem praktischen Arzt zu empfehlen ist, indem nur durch fortgesetztes Untersuchen solcher Secreta eine rationelle Heilung und Verhütung neuen Ansatzes möglich ist.

Was nun endlich das Vorkommen und die Bildung der Milchsäure in gröfserer Quantität betrifft, so habe ich dieselbe meistens nur in einem hochroth gefärbten, in einem an Extractivstoffen reichen Harne in gröfserer Menge auftreten sehen, ob-

Digitized

schon ein solcher Harn auch oft alkalische Reaktion zeigen kann, wie dieses bei typhösem Zersetzungsprocesse sehr oft der Fall und dann stets ein sehr ungünstiges Zeichen ist.

Eintretende neutrale oder saure Beschaffenheit solchen Harnes läfst dann meistens eine günstige Prognose stellen. Dagegen fand ich in entzündlichen Krankheiten zur Zeit der Krisis, den hochrothen, saturirten Harn gewöhnlich mehr von saurer Beschaffenheit.

Blasser gelber Harn hat immer weniger freie Milchsäure, und tendirt im Allgemeinen mehr zu alkalischer Zersetzung und Ausscheidung von Phosphaten.

II. Chemische Analyse des Harns bei Morbus Brigthii.

Der Patient, ein robustes kräftiges Individuum von 28 Jahren, von gesunden Eltern geboren, war von Jugend auf stets gesund gewesen, bis derselbe vor 2 Jahren im Winter in einen gefrornen Bach fiel, und eine halbe Stunde lang in demselben liegen blieb. Seit dieser Zeit fühlte derselbe öfter reifsende Schmerzen in den untern Extremitäten mit zeitweiser Anschwellung, ebenso Herzklopfen. Im Winter 1840 setzte sich derselbe als Soldat auf dem Posten abermal einer sehr starken Erkältung aus, worauf die Geschwulst der untern Extremitäten stärker und hartnäckiger wurde.

Mit Ende December 1841 aber nahm die Geschwulst auf einmal beträchtlich zu, und erstreckte sich auch auf den Unterleib und die oberen Extremitäten; und gleichzeitig damit stellte sich Oppression der Brust, Abnahme des Appetits, Stuhl- und Harnverhaltung ein, so dafs ihm der Urin seit dieser Zeit beständig durch den Katheter abgenommen werden mufste, und nur in sehr geringer Menge entleert wurde.

Am 28. Januar wurde derselbe in das Juliushospital zu Würzburg aufgenommen, unter den Zeichen einer allgemeinen Wassersucht, verbunden mit Hypertrophie des Herzens. Der Urin

desselben, der, obgleich bei beständigem Drang zum Harnen, nur in geringer Menge entleert wurde, hatte eine schleimige Trübung, die sich aber durch Filtriren verliert. Nebstdem schwimmen eine ziemliche Menge Oeltropfen auf demselben, welche gleichfalls auf dem Filter zurückbleiben. Die schleimige Trübung wurde unter dem Mikroscope als Blasenschleim, die Oeltropfen als flüssige Elaine erkannt. Der Harn reagirte neutral und behielt diesen neutralen Zustand selbst nach 48stündigem Stehen bei.

Der Harn giebt beim Kochen eine starke Trübung zu erkennen, welche auf Zusatz von Säuren nicht verschwindet. Ebenso durch Weingeist und auf Zusatz von Salpetersäure. Es ist folglich *Albumin* in dem Harne und zwar in ziemlicher Quantität, indem das durch Kochen coagulirte Albumin nach vollständigem Absetzen nach 24 Stunden ein Drittel der Flüssigkeitssäule ausmacht.

Das Albumin beträgt in tausend Theilen Urin 4,7 in vollkommen trocknem Zustand und ist von weifser Farbe.

Es wurden nun 4 Unzen dieses Harns, nachdem das Albumin durch Kochen coagulirt, abfiltrirt und ausgewaschen worden war, bei gelinder, nicht bis zum Sieden gehender Wärme zur Trockne eingedampft; die eingedampfte Masse, welche sehr gering war, mit absolutem Alkohol digerirt, und dadurch Harnstoff, milchsaure Salze u. s. w. extrahirt. Dieses alkoholische Extract bis auf eine geringe Menge verdunstet, zeigte nur eine ganz unbedeutende Menge Harnstoff, Extractivstoff und milchsaurer Salze. Der Harnstoff wurde sodann durch concentrirte Salpetersäure gefällt, und gab 12,0 Gran trocknen salpetersauren Harnstoff oder 6,2 Gran reinen Harnstoff zu erkennen. Dieses beträgt auf 1000 Theile Harn 3,2 Harnstoff.

Die durch Alkohol extrahirte Flüssigkeit gab an Wasser einige wenige lösliche Salze, nämlich Kochsalz, phosphorsaures Natron u. s. w. ab. Sodann mit Salzsäure behandelt, löst sich etwas weniges phosphorsaurer Kalk und phosphorsaures Bitter-

erdeammoniak auf, mit Hinterlassung einer sehr unbedeutenden Quantität von Harnsäure.

Wir sehen demnach in dem Harn die Quantität des Harnstoffs bedeutend vermindert; Harnsäure ebenfalls in geringer Menge vorhanden, ebenso die Salze, und als aufsergewöhnlicher Bestandtheil des Harns tritt Albumin auf.

Am zweiten und dritten Tage blieben sich die Erscheinungen vollkommen gleich. Der Kranke hatte Squilla und Digitalis erhalten, ohne dafs vermehrte Harnabsonderung eingetreten wäre. Allein der Harn zeigte an diesen Tagen eine gröfsere Neigung zur Zersetzung.

Schon nach 36stündigem Stehen entwickelt derselbe auf Zusatz von Salzsäure eine bedeutende Menge Kohlensäure und ein darüber gehaltener mit Salzsäure befeuchteter Glasstab giebt Ammoniak zu erkennen.

Mit dieser Bildung von kohlensaurem Ammoniak hat der Harn ganz die Eigenschaft durch Hitze zu gerinnen verloren. Er erhält aber diese Eigenschaft wieder auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, welche das kohlensaure Ammoniak zersetzen.

Derselbe Harn ohne Zusatz von Essigsäure gekocht, zieht beim Verdunsten eine starke, gefurchte Haut, wie Milch, und der Eiweisstoff verhält sich ganz wie Käsestoff. Beim vollkommnen Verdunsten im Wasserbade und Ausziehen des eingedampften Rückstandes mit Alkohol wird nur eine sehr geringe kaum merkliche Menge Harnstoff und sehr wenig Milchsäure und milchsaures Salz erhalten. Offenbar ist der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak umgesetzt worden, und bewirkte als solches die Nichtgerinnung des Albumins, und dessen Uebergang in eine dem Casein ähnliche Substanz.

Man kann sich daher sehr leicht bei qualitativen Proben auf Albumin im Harne über dessen Vorhandenseyn täuschen, wenn man dasselbe blos durch Kochen nachweisen will. Auch schwacher Weingeist bewirkt in diesem Falle keine vollkommne Ge-

rinnung. — Denselben Fall hatte ich bei dem Harne eines Typhuskranken, wo der Urin, ohne längere Zeit gestanden zu haben, sondern gleich nach dem Lassen schon diese Erscheinung zeigte; der Urin dieses Kranken enthielt ebenfalls eine geringe Menge Eiweifs, nebst kohlensaurem Ammoniak, das sich aber erst auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beim Kochen erkennen liefs.

Um mich im obigen Falle über die Natur des auf den Harnstoff zersetzend einwirkenden Stoffes zu vergewissern, nahm ich einen Harn sogleich nach dem Lassen und filtrirte einen Theil desselben von dem Blasenschleime ab. Einen andern Theil stellte ich unfiltrirt bei derselben Temperatur hin. Nach 36 Stunden zeigte der erstere noch seine Coagulation beinahe ebenso stark, wie eine gleiche Quantität desselben, die gleich nach dem Lassen gekocht worden war. Der unfiltrirte dagegen war wieder zersetzt und coagulirte nicht, wohl aber auf Zusatz von etwas Säure. — In einem andern Falle dagegen zeigte sich dieses Filtriren ohne Einflufs auf die Zersetzungsfähigkeit.

Diese Neigung zur Zersetzung zeigte der Harn nur 3 Tage lang, worauf er dieselbe wieder verlor. Ja später zeigte sich diese Neigung zur Zersetzung in der Art vermindert, dafs wenn der Harn bald nach dem Lassen filtrirt wurde, man denselben 6—8 Tage stehen lassen konnte, ohne dafs sich eine Spur von kohlensaurem Ammoniak oder eine Umänderung des Albumins zeigte. Sogar jetzt nach 4 Wochen habe ich noch eine Quantität dieses Harns, der noch vollkommen unzersetzt ist, obschon er an freier Zimmerluft bei etwa 20° C. steht.

Der Kranke erhielt nun das Electuarum antihydropicum.

Die Nächte sind unruhig, doch ohne Delirien. Eine bedeutende Zunahme der Fiebererscheinungen ist nicht zu bemerken. Doch fängt die hydropische Geschwulst an sich am rechten Arm etwas zu vermindern und die Urinentleerung ist etwas erleichtert.

Der Harn geht in etwas gröfserer Menge und zeigt selbst

nach 3tägigem Stehen noch keine Zersetzung; das Albumin gerinnt wie im Anfange; der Harnstoff und die übrigen Bestandtheile sind in derselben Menge darin, wie bei dem ersten Harn, und haben sich nicht zersetzt.

Um die Urinsekretion etwas mehr anzuregen und zugleich die excessive Herzthätigkeit etwas herabzustimmen, erhält der Kranke eine Saturation von Kali carbonicum mit Acetum squillae und Infusum Digitalis; allein ohne bestimmten Erfolg. Die Krankheitserscheinungen bleiben dieselben, und nur das durch Zersetzung im Organismus aus dem essigsauren Kali entstandene und in den Urin übergegangene kohlensaure Kali bewirkt eine scheinbare Abnahme des Albumins, indem der Harn kein so starkes Coagulum zeigt, als vor dem Gebrauche dieses Mittels. Allein wie oben durch das gebildete kohlensaure Ammoniak ist hier durch das kohlensaure Kali die Gerinnung theilweise gehindert, und auf Zusatz von etwas Essigsäure entsteht wieder dieselbe Menge Coagulum, wie anfangs. Doch hat sich nun die Menge des Harnstoffs etwas weniges gesteigert, indem dieser Harn in 1000 Theilen 3,8 Harnstoff zu erkennen giebt. Auch ist etwas mehr milchsaures Salz in demselben enthalten als früher, und ebenso auch Harnsäure; dagegen scheint der phosphorsaure Kalkgehalt etwas weniger zu seyn. Letzteres möchte vielleicht mit der durch das kohlensaure Kali mehr gesättigten Milchsäure zusammenhängen, welche dadurch ihre auflösende Kraft für den basischen phosphorsauren Kalk verlor. — Der Harn war im Ganzen mehr dunkel von Farbe und zeigte eine leichte Trübung.

Da die eben genannten Mittel ohne Wirkung auf die Diurese blieben, und bei Hydropsien der Grundsatz gilt, öfter mit den Mitteln zu wechseln, so erhielt der Kranke nun das, in einem ähnlichen Falle von guter Wirkung befundene, Oleum Copaivae aethereum, und da derselbe zugleich über stechende Schmerzen in der Lebergegend klagt, die durch tiefes Einathmen sich ver-

mehren, so werden ihm einige blutige Schröpfköpfe gesetzt. Die durch dieselben entleerte Mischung von Blut und hydropischer Flüssigkeit läfst keinen Harnstoff nachweisen, allein deutliche unverkennbare Spuren von kohlensaurem Ammoniak. Sollte dasselbe vielleicht durch zersetzten Harnstoff entstanden seyn?

Am folgenden Tage wird mit dem Oleum Copaivae aetherum etwas gestiegen.

Um einer möglicherweise während des Abdampfens entstehenden Zersetzung vorzubeugen, wurde eine Quantität Harn sogleich aus der Blase in ein mit Weingeist gefülltes Gefäfs gelassen, der dadurch coagulirte Eiweifsstoff abfiltrirt und die Flüssigkeit verdunstet; es zeigt sich nach Auszug mit Alkohol keine gröfsere Menge Harnstoff als am Tage vorher, wo diese Vorsicht nicht angewendet worden war. Ueberhaupt zeigt der Harn seit einigen Tagen gar keine Neigung zur Zersetzung, so dafs er 3—4 Tage stehen kann, ohne sich zu verändern.

Der Hydrops ist an den oberen Extremitäten in allmähliger Abnahme begriffen, namentlich am rechten Arm. Dagegen ist die untere Körperhälfte immer sehr geschwollen.

Der Harn geht in etwas weniger gröfserer Menge ab, etwa 20 Unzen im Tage. Allein der Albumingehalt desselben zeigt sich vermehrt. Er beträgt jetzt 6,8 in 1000 Theilen Urin. Der Harnstoffgehalt ist sich gleich geblieben. Dagegen tritt etwas mehr Harnsäure auf, und der Urin reagirt schwach sauer.

Der Kranke bekommt jetzt sehr häufige Durchfälle auf den Gebrauch des Oleum Copaivae und Brennen im Magen.

Die Mittel werden daher geändert; er erhält Pulver aus Digitalis, Squilla und etwas Opium.

Der Hydrops schwillt langsam ab, das Gesicht ist weniger gedunsen wie im Anfange und der Harn geht leicht und ist von etwas dunklerer Farbe als seither. Der Eiweifsgehalt desselben mindert sich bis auf 4,2 in 1000 Theilen Urin. Der Harnstoff nimmt zu bis 4,3 in 1000.

Digitized by Google

Der Kranke erhält jetzt am 11ten Februar eine Salbe aus Sapo venet. mit Ol. Terebinth. und Ol. Tart. per deliquium zum Einreiben in den Unterleib. Uebrigens fängt derselbe jetzt an, sich in der Kreuzgegend aufzuliegen.

Am 13ten fängt der Kranke an, öfter zu erbrechen und zwar gallige Massen. Da die Schuld zum Theil den Heilmitteln zugeschrieben wird, so erhält er nun ein Decoct der Cainca. Der Hydrops ist wieder in der Zunahme begriffen, das Gesicht namentlich zeigt sich gedunsener und auch der rechte Arm schwillt an.

Der Harn geht wieder in etwas geringerer Menge ab, jedoch ist keine Zunahme des Eiweifsgehaltes wahrzunehmen. Dagegen zeigt sich der Harnstoff in etwas gröfserer Quantität, und der Harn reagirt nun schwach sauer, was von der in etwas gröfserer Quantität gebildeten Milchsäure herrührt.

Er zeigt auch wenig Neigung zur Zersetzung des Harnstoffs, selbst nach 6tägigem Stehen ist noch kein kohlensaures Ammoniak darin gebildet. Diese geringe Neigung zur Zersetzung habe ich auch in andern Fällen stets dann beobachtet, wenn der Harn viel freie Milchsäure enthielt. Der Harnstoff war dann selbst nach längerem Stehen beim Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol immer noch in derselben Menge vorhanden, wie gleich im Anfange.

Da der Kranke gegenwärtig häufig wässrige Durchfälle hat, so untersuchte ich auch diese. Albumin war keines in denselben nachzuweisen, weder frei, noch durch kohlensaures Ammoniak verändert. Harnstoff ist ebenfalls nicht darin zu finden, wohl aber eine grofse Menge kohlensaures Ammoniak.

Der Kranke zeigt jetzt eine bedeutende Stupidität, offenbar ist das Gehirn gedrückt, bedeutende Schlafsucht und Schwerathmigkeit. Die Zunge ist trocken, der Durst ziemlich stark. Auch der Hydrops nimmt noch mehr zu und gleichzeitig damit der Eiweifsgehalt des Harnes. Der Harnstoff bleibt sich übrigens

gleich. Der phosphorsaure Kalk ist nur in äufserst geringer Menge in dem Harne enthalten.

Eiweifs = 5,7 Harnstoff = 4,9.

Der Hydrops hat nun so zugenommen, dafs der Kranke kaum mehr die geschwollenen Augen zu öffnen vermag, besonders ist der linke Augendeckel bedeutend mit Wasser gefüllt und auch im Innern des Auges scheinen Ergiefsungen stattgefunden zu haben. Urin geht beinahe gar keiner mehr ab. Der Kranke bekommt am Ende röchelnde Respiration und stirbt am 26ten Februar früh um 6 Uhr.

Nach 12 Stunden entnahm ich demselben durch Anschneiden der Arme und Beine eine Quantität der ergossenen Flüssigkeit. Dieselbe zeigte beim Erhitzen nur schwache Coagulation, sehr starke dagegen auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Eine andere Quantität desselben giebt beim Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol keinen Harnstoff zu erkennen. Derselbe scheint sich daher in kohlensaures Ammoniak zersetzt zu haben.

Bei der am folgenden Tage vorgenommenen Section sammelte ich die Flüssigkeit aus dem Abdomen, die des Herzbeutels, und eine geringe Quantität Blut aus dem Herzen; ebenso den in der Blase befindlichen Harn. Erstere zeigt beim Erhitzen eine sehr grofse Quantität Eiweifs und nur wenig kohlensaures Ammoniak. In 1000 Theilen derselben wurden 10,5 trockenes Albumin gefunden. — Durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der vom Eiweifscoagulum abfiltrirten, eingedampften und mit Alkohol extrahirten Flüssigkeit läfst sich eine nur sehr geringe Menge von Harnstoff nachweisen. Aufserdem enthält dieselbe etwas weniges phosphorsauren Kalk und Bittererde.

Die Flüssigkeit des Herzbeutels zeigt viel durch kohlensaures Ammoniak modifizirtes Eiweifs. Harnstoff ist nicht nachweisbar.

Der Urin enthält 13 Gran trocknes Albumin in 1000 Theilen und eine sehr geringe Menge Harnstoff.

In dem Blute läfst sich kein Harnstoff, wohl aber etwas kohlensaures Ammoniak nachweisen.

Die Nieren zeigen die der Brigth'schen Krankheit eigene Granular-Degeneration.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Zersetzung des sauren oxalsauren Ammoniaks in höherer Temperatur und die dabei entstehenden Producte;

von *Balard.*

Die hauptsächlichsten Erscheinungen, welche die Zersetzung des oxalsauren Ammoniaks in der Wärme begleiten, sind bekannt; Dumas publicirte 1830 eine interessante Arbeit über diesen Gegenstand, obschon aber die Entdeckung des Oxamids voraussehen liefs, wie fruchtbringend für die Wissenschaft das aufmerksame Studium der Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze der organischen Säuren seyn müsse, so sind doch wenige Arbeiten nach dieser Richtung hin gelenkt worden und wenn auch die Gruppe von Verbindungen, deren Type das Oxamid ist, nach und nach sich vermehrte, so ist doch die Wissenschaft damit nicht in Folge der Untersuchung der Einwirkung höherer Temperaturen auf die entsprechenden Ammoniaksalze bereichert worden.

Dieses zu sehr vernachläfsigte Studium scheint indessen halten zu müssen, was die Entdeckung des Oxamids versprach und eine fruchtbare Quelle von neuen Stickstoffverbindungen zu seyn. Wöhler hat kürzlich die Einwirkung der Wärme auf das mellithsaure Ammoniak untersucht und die Existenz des Paramids und der Euchronsäure war das Resultat seiner interessanten Arbeiten. Vor einiger Zeit beschäftigte ich mich in dieser Hinsicht

mit dem sauren oxalsauren Ammoniak, was mich zu einigen neuen Beobachtungen führte, worunter auch die Bildung einer eigenthümlichen Säure begriffen ist, die ein unzweifelhaftes Beispiel von der Existenz saurer Amide darbietet.

Wenn man krystallisirtes saures oxalsaures Ammoniak in einem Oelbade mäfsig erwärmt, so verliert es zuerst das Krystallwasser, schmilzt alsdann und zersetzt sich bei 220—230°. Die Schmelzung findet anfangs nur an den Retortenwänden statt und die Wärme würde sich nur sehr langsam in der wenig leitenden Masse verbreiten und die inneren Theile nicht so schnell erreichen, was an den verschiedenen Punkten sehr ungleiche Temperaturen zur Folge haben würde. Wenn man aber durch die tubulirte Oeffnung der Retorte den schon geschmolzenen Antheil des Salzes mit dem anderen mengt, so erweicht bald das Ganze zu einer anfangs fast flüssigen, dann teigartigen Masse, die sich in Folge einer reichlichen Gasentwickelung stark aufbläht. Durch diese Gasentwicklung wird die Wärme in der Masse und folglich die Zersetzung gleichförmig vertheilt, was ohne diesen Umstand nicht der Fall seyn würde.

Die sich entbindenden Gase, sind die auch bei der Zersetzung der Oxalsäure in höherer Temperatur auftretenden; es ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, in welchem letztere vorherrscht. In der Vorlage condensirt sich Ameisensäure und etwas Oxamid, welches letztere auch im Retortenhalse sich anlegt.

So lange das Aufblähen stattfindet, ist die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit sauer; durch Zusatz von Kali wird daraus kein Ammoniak entwickelt. Wenn man aber, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, die Einwirkung der Wärme fortdauern läfst, so ändert sich die Zersetzungsweise und auch die Resultate. Es bildet sich alsdann unter anderen Producten eine gelbe, bittere Materie, blausaures und kohlensaures Ammoniak und die in dem Vorstofs sich verdichtende Flüssigkeit braust auf,

wenn sie in den sauren Inhalt der Vorlage fällt. Wenn dieſs eintritt, muſs man die Operation beendigen, denn die Hitze würde nach und nach die ganze Materie zersetzen und man so die Verbindungen verlieren, die unter ihrer Mitwirkung entstanden sind.

Die in der Retorte gebliebene Materie bildet eine poröse, leichte, bei mäſsig geleiteter Temperatur kaum gelb gefärbte, bei zu weit getriebener Erhitzung aber ziemlich dunkelrothe Masse. Kaltes Wasser löst daraus, unter Rücklassung von gefärbtem Oxamid, eine Verbindung auf, die kein saures oxalsaures Ammoniak mehr ist, denn die wässrige, sauer reagirende Auflösung, mit Ammoniak neutralisirt, bringt in verdünnten Auflösungen von Kalk- und Barytsalzen keine Trübung hervor, concentrirte Auflösungen geben damit einen krystallinischen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten daraus in deutlichen, oft gelb gefärbten Krystallen absetzt, die aber durch Behandlung mit Thierkohle und eine neue Krystallisation rein erhalten werden können.

Diese Krystalle enthalten eine eigenthümliche Säure, welche ich mit *Oxaminsäure* bezeichnen will.

Bisweilen und sogar meistens entgehen einige Antheile des sauren oxalsauren Ammoniaks der Zersetzung; der Niederschlag enthält alsdann eine gewisse Portion oxalsauren Kalk. Aber die Unlöslichkeit dieser letzteren Verbindung in heifsem Wasser giebt ein gutes Mittel ab, sie von dem oxaminsauren Baryt zu trennen und letzteren im reinen Zustand zu erhalten.

Dieses Barytsalz, auf welches sich zuerst meine Aufmerksamkeit richtete, entwickelt bei Behandlung mit Alkalien Ammoniak. Die Flüssigkeit enthält alsdann nur ein oxalsaures Alkali. Unterwirft man anderseits dieses Salz der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, so entwickeln sich gleiche Vol. Kohlensäure und Kohlenoxydgas und die farblos gebliebene Säure ist an Ammoniak gebunden.

Aus dieser Zersetzungsweise, welche zeigt, dafs die Säure

Digitized by Google

dieses Salzes, wie das Oxamid fähig ist, unter Hinzutreten der Elemente des Wassers, in Ammoniak und in Oxalsäure, oder in ihre Zersetzungsproducte zu zerfallen, läfst sich die Zusammensetzung der Oxaminsäure nach wenigen Versuchen erschliefsen, denn es giebt nur wenige Formeln, die mit der Bildung dieser Producte in Einklang stehen und die Bestimmung des Atomgewichts der Säure reichte hin, um die richtige Wahl zu treffen.

1,000 Grm. oxaminsaurer Baryt gaben 0,636 schwefelsauren Baryt.

2,000 verloren bei 150° 0,309 Wasser.

1,867 „ „ „ 0,267 „

Es ergiebt sich hieraus, dafs das Barytsalz 3 At. Wasser enthielt, und dafs das Atomgewicht der wasserfreien Oxaminsäure = 998 ist, aus welcher man für die Zusammensetzung der Oxaminsäure die Formel $C_4 O_5 H_4 N_2$ findet, die als berechnetes Atomgewicht die Zahl 1002 giebt. Die Analyse des Barytsalzes bestätigt diese Zusammensetzung.

1,000 gaben 0,394 Kohlensäure und 0,279 Wasser. 1,000 gaben 67 C. C. Stickgas bei 14° und 0,755 M.

Nach Abzug des Krystallwassers von dem durch die Verbrennung gebildeten und Addition der von dem Baryt zurückgehaltenen Kohlensäure, hat man:

		berechnet.		gefunden.
4 At. Kohlenstoff . . .	300	— 29,94	—	30,08
5 „ Sauerstoff . . .	500	— 49,90	—	49,26
4 „ Wasserstoff . . .	24,95	— 2,49	—	3,33
2 „ Stickstoff	177,03	— 17,67	—	17,33
	1001,98	— 100,00	—	100,00.

Die Analyse anderer oxaminsaurer Salze bestätigt die der Barytverbindung. Erhitzt man letztere mit einer verhältnifsmässigen Menge von schwefelsaurem Ammoniak zum Sieden, so erhält man beim Verdampfen und Erkalten ein in sternförmigen

Prismen krystallisirendes Salz, welches nur das zur Constitution der Ammoniaksalze nothwendige Atom Wasser enthält.

Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte dieses Salz Kohlensäure und Stickgas in dem Volumverhältnifs von 2 : 1.

0,500 gaben 0,407 Kohlensäure und 0,260 Wasser.

Diefs entspricht:

		berechnet.		gefunden.
4 At.	Kohlenstoff . . .	300 —	22,5 —	22,3
12 „	Wasserstoff . . .	75 —	5,6 —	5,8
4 „	Stickstoff	354 —	26,5 —	26,5
6 „	Sauerstoff . . .	600 —	45,4 —	45,4
		1329 —	100,0 —	100,0.

Eine Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak oder Baryt giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, gallertartigen, halbdurchsichtigen Niederschlag, der aber bald undurchsichtig wird. Dieser Niederschlag löst sich beim Erwärmen vollkommen in der Flüssigkeit auf; beim Erkalten setzen sich seidenglänzende, weifse Nadeln ab, die sich aber an ihrer Oberfläche mit metallischem Silber bedecken und am Lichte schwarz werden. Bei 150° tritt dasselbe ein, ohne dafs Wasser weggeht.

0,982 gaben 0,540 metallisches Silber. Atomgewicht der Säure = 1005.

1,104 gaben 0,495 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

0,639 „ 39 C. C. Stickgas bei 17° und 0,7645 M.

Diefs giebt 29,9 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff und 17,4 Stickstoff für die Säure in dem Silbersalz.

Aus jedem der erwähnten Salze läfst sich die Oxaminsäure darstellen. Das Barytsalz liefert, in der Kälte mit einer entsprechenden Quantität verdünnter Schwefelsäure zersetzt, beim Verdampfen der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur freie Oxaminsäure.

Eine heifs gesättigte Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak setzt, auf Zusatz von Schwefelsäure und bei raschem Er-

Digitized by Google

kalten, Oxaminsaure als weifses, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver ab.

Leitet man endlich salzsaures Gas über oxaminsaures Silberoxyd, so tritt unter Freiwerden von Wärme Zersetzung ein, indem sich Chlorsilber und freie Oxaminsäure bildet. Nach Vertreibung der überschüssigen Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom und Behandlung des Gemenges von Chlorsilber und freier Oxaminsäure mit absolutem Alkohol in der Siedhitze, erhält man die Säure beim Verdampfen des letzteren als körniges Pulver, welches farblos ist, wenn die Temperatur bei der Zersetzung des Silbersalzes nicht zu hoch war.

0,335 der mit Kupferoxyd verbrannten Säure gaben 0,325 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

0,318 gaben 46 C. C. Stickgas bei 18° und 0,765 M. B.

Diefs giebt für das Hydrat der Säure:

		berechnet.	gefunden.
4 At. Kohlenstoff	300	— 26,9	— 26,1
6 „ Sauerstoff	600	— 53,8	— 53,4
6 „ Wasserstoff . . .	37	— 3,4	— 3,9
2 „ Stickstoff	177	— 15,9	— 16,6
	1114	— 100,0	— 100,0.

Die Analyse der oxaminsauren Salze und der freien Säure stimmen vollkommen miteinander überein, und lassen über die Zusammensetzung dieser Verbindung keinen Zweifel zu. Im wasserfreien Zustande, wie in den trockenen oxaminsauren Salzen, enthält diese Säure die Elemente von wasserfreiem saurem oxalsaurem Ammoniak minus der Elemente von 1 At. Wasser. Sie verhält sich zum sauren oxalsauren Ammoniak wie das Oxamid zum neutralen Salz. Im wasserfreien Zustand würde die Oxaminsäure mit dem Alloxan von Liebig und Wöhler isomer seyn. Die aus ihren Salzen abgeschiedene Säure enthält 1 At. Wasser und die Elemente von wasserfreiem saurem oxalsaurem Ammoniak.

Die Oxaminsäure kann, so wie die Amide, denen sie angereiht werden mufs, die Elemente dieses Wasseratoms wieder aufnehmen und so die Verbindung wieder reproduciren, aus der sie entstanden ist. Dieser Uebergang in den primitiven Zustand geht bei der, durch Wärme unterstützten Einwirkung des Wassers vor sich. Während aber zur Umwandlung des Oxamids in oxalsaures Ammoniak, durch Wasser allein, eine Temperatur von 200° erforderlich ist, so geht eine analoge Zersetzung mit der Oxaminsäure schon bei 100° vor sich. Versucht man die Oxaminsäure aus der heifsen Auflösung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure abzuscheiden und verdampft man die Flüssigkeit in höherer Temperatur, so erhält man nur saures oxalsaures Ammoniak. Die Zersetzung ist vollkommen, in so fern ich mich durch die Analyse des Products dieser Reaction davon überzeugt habe.

Unter den bekannten stickstoffhaltigen Säuren giebt es eine, die der Oxaminsäure in ihrem Verhalten sehr nahe steht, nemlich die Oxalursäure, welche die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff minus 1 At. Wasser enthält und sich durch Einwirkung des Wassers in der Siedhitze in Oxalsäure und oxalsauren Harnstoff umwandelt. Diese Analogie in der Constitution und Aehnlichkeit in der Zersetzungsweise erstreckt sich übrigens auch auf die Eigenschaften; zwischen der Oxalursäure und ihren Salzen und der Oxaminsäure und ihren Salzen beobachtet man die nächsten Beziehungen.

Die Oxaminsäure, die sich durch Zersetzung des sauren oxalsauren Ammoniaks in höherer Temperatur bildet, läfst sich auch darstellen, wenn man neutrales oxalsaures Ammoniak dieser Zersetzung unterwirft. Dumas beobachtete, bei seiner Arbeit über das Oxamid, dafs das neutrale oxalsaure Ammoniak in höherer Temperatur zuerst Ammoniak abgiebt, und dafs also das Oxamid später durch die Zersetzung eines sauren Salzes entsteht. Es war hiernach gegeben, unter diesen Producten die Oxaminsäure auf-

Digitized by Google

zusuchen, die ich auch in dem fixen Rückstand dieser Reaction auffand.

Die Zersetzungsweise des oxalsauren Ammoniaks in höherer Temperatur ist etwas von der des mellithsauren Ammoniaks verschieden. Nach den Untersuchungen von Wöhler verliert letzteres bei 150° zuerst Ammoniak, indem es in saures Salz übergeht, das seinerseits eine Zersetzung erleidet, in Folge welcher sich Paramid und Euchronsäure erzeugen; es entspricht aber weder die eine noch die andere dieser Verbindungen der von mir beschriebenen Oxaminsäure. Die Säure enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks minus 1 At. Wasser, das Paramid dagegen ist saures mellithsaures Ammoniak minus 2 At. Wasser; die Euchronsäure endlich wäre dreifachsaures Salz minus 3 At. Wasser.

Es wäre möglich dafs die Oxaminsäure Aufschlufs giebt, über die wahre Natur einiger Aether-Verbindungen von noch ungewisser Constitution und wovon Dumas und seine Mitarbeiter die hauptsächlichsten beschrieben haben; ich meine das Oxamethan und analoge, aus den Oxaläthern verschiedener Alkohole entstehende Verbindungen.

Diese Verbindungen, die in ihrem Aequivalent die Elemente von 1 At. Oxaminsäure und 1 At. Aether enthalten, lassen sich als gewöhnliche zusammengesetzte Aether betrachten, in deren Constitution die Oxaminsäure eingetreten ist.

Um diese Annahme durch Thatsachen zu rechtfertigen müfste man entweder das Oxamethan und die analogen Verbindungen durch Aetherification der freien Oxaminsäure darstellen, oder letztere selbst durch Zersetzung aus diesen Aetherverbindungen abscheiden. Es ist nur noch nicht gelungen das Oxamethan durch Einwirkung von Oxaminsäure auf Alkohol zu gewinnen, obschon einige noch unvollkommene Beobachtungen mir diese Umwandlung als möglich erscheinen lassen. Ich bin dagegen im Stande gewesen durch Zersetzung des Oxamenthans und der analogen Verbindungen Oxaminsäure mit Leichtigkeit zu erhalten.

Digitized by Google

Dumas und Boullay haben, bei ihren Untersuchungen über das Oxamethan, nachgewiesen, dafs diese Verbindung durch Kochen mit Wasser sich in Alkohol und in saures oxalsaures Ammoniak umwandelt. Das von mir über die leichte Zersetzung der Oxaminsäure durch Wasser bei 100°, Angeführte, läfst vermuthen, dafs dieses saure oxalsaure Salz durch secundäre Zersetzung der Oxaminsäure entsteht.

Diese Voraussetzung wird in der That durch den Versuch bestätigt. Erhitzt man eine wässrige Auflösung von Oxamethan zum Sieden, indem man Sorge trägt, der siedenden Flüssigkeit tropfenweise verdünntes Ammoniak zuzusetzen, um die freiwerdende Säure zu neutralisiren, so enthält die im fast neutralen Zustande gehaltene Flüssigkeit, nach der Zersetzung des Oxamethans, nur oxaminsaures Ammoniak. Mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, entsteht ein gallertartiges Magma, das in seinem Aussehen, seiner Löslichkeit in heifsem Wasser und der Beschaffenheit der sich beim Erkalten daraus absetzenden Krystalle dem oxaminsauren Silberoxyd so ähnlich ist, dafs es sich nicht damit verwechseln läfst. Die Analyse dieses Salzes beseitigt hierüber jeden Zweifel.

0,470 gaben 0,257 metallisches Silber.

0,585 „ 0,270 Kohlensäure u. 0,070 Wasser.

0,507 „ 32 C. C. Stickgas bei 17° u. 0,757 M.

Diese Zahlen führen sehr nahe zur Zusammensetzung des oxaminsauren Silberoyds.

Das Oxamethylan und das Oxamylan, eine dem Oxamethan entsprechende Verbindung des Amyl-Alkohols, die ich in Kurzem näher beschreiben werde, verhalten sich gerade so; es bildet sich bei ihrer Zersetzung durch siedendes Wasser die nämliche Säure.

Diese Zersetzungsweise des Oxamethans wurde übrigens von Dumas und P. Boullay schon beobachtet. In ihrer Arbeit über die zusammengesetzten Aetherarten erwähnen sie, dafs Baryt, bei seiner Einwirkung auf Oxamethan Ammoniak daraus

entwickelt und ein schwerlösliches Salz bildet, das aber durch Concentration der Flüssigkeit krystallisirt. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs dies in der That oxaminsaurer Baryt war.

(Annal. de chim. et de phys. 3eme S. T. IV. p. 93.)

Zur Geschichte der Bleiverbindungen;

von *J. Pelouze.*

Das Oxamid und das Allantoin verwandeln sich, unter Zuziehung der Elemente des Wassers und Vermittelung von Alkalien, beide in Kleesäure und Ammoniak. Nach Dumas besteht der erstere der beiden Körper, dessen Entdeckung man ihm verdankt, aus 2 zusammengesetzten Radikalen, nemlich aus Kohlenoxyd $C_2 O_2$ und Amid, $N_2 H_2$.

Liebig und Wöhler, die uns die künstliche Erzeugung des Allantoins kennen gelehrt haben, geben nicht an, welches seine wahrscheinlichste Formel seyn könnte, es ist aber klar, dafs die Zusammensetzung $C_4 H_6 N_4 O_3$ nicht, wie in dem Oxamid, die Präexistenz von Kohlenoxyd und Amid darin anzunehmen erlaubt.

Da diese Beobachtung mit den von den Chemikern über die Constitution der Amide und besonders des Oxamids angenommenen Vorstellungen nicht in Einklang stand, so unternahm ich einige Versuche mit der letzteren Materie, in der Absicht sie mit Metalloxyden zu verbinden, unter Abscheidung von Wasser, wie diefs Liebig und Wöhler mit dem Allantoin gelungen ist. Wenn das Oxamid in der That bei seiner Verbindung mit Basen Wasser verloren hätte, so würde diefs hinreichend gewesen seyn, zu beweisen, dafs das Oxamid weder Kohlenoxyd noch Amid enthält, da es sich im ungebundenen Zustande gerade auf durch diese beiden binären Verbindungen ausdrücken läfst. Ich versuchte nun das Oxamid mit Silber- und Bleioxyd zu vereinigen, ohne dafs es mir indessen gelang. In dieser Hinsicht er-

Digitized by Google

halten wir über die Amide keinen neuen Aufschlufs, bei dem Verfolg meiner Versuche gelangte ich indessen zu einigen neuen Resultaten, die den Hauptgegenstand dieser Abhandlung bilden werden.

Eine kochende Auflösung von Oxamid wird weder durch salpetersaures noch durch essigsaures Bleioxyd verändert; setzt man aber dem einen oder andern dieser Salze etwas Ammoniak zu, so schlagen sich bald weifse, glänzende, sanft anzufühlende Blättchen nieder, die aus 90,5 Bleioxyd und 9,5 wasserfreier Oxalsäure bestehen. Es ist diefs eine neue Sättigungsstufe der Oxalsäure, ein dreibasisches kleesaures Bleioxyd, $3PbO, C_2 O_3$, in welchem der Sauerstoff der Base und der Säure in gleicher Menge vorhanden ist und das folglich der aus Wasser krystallisirten Oxalsäure correspondirt.

Die Zersetzung des Oxamids in Oxalsäure und in Ammoniak, begünstigt ohne Zweifel durch die Unlöslichkeit des neuen Salzes, geht auf diese Weise viel schneller vor sich, als mit Alkalien und wässerigen Säuren.

Das dreibasische oxalsaure Bleioxyd bildet sich auch, wenn man eine Auflösung von dreibasischem essigsauren Bleioxyd mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; in diesem Fall stellt es aber ein amorphes, glanzloses Pulver dar.

Das auf eine oder die andere Art dargestellte Salz absorbirt Kohlensäure aus der Luft und verwandelt sich endlich in ein Gemenge von kohlensaurem und neutralem oxalsaurem Bleioxyd. Essigsäure entzieht ihm leicht seinen Ueberschufs an Base.

Salpetersaures Bleioxyd verhält sich gerade so; kocht man es mit diesem Salze, so verwandelt es letzteres rasch in neutrales oxalsaures Salz, während es selbst basisch wird.

Wenn man, statt das Oxamid mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd und Ammoniak zusammenzubringen, concentrirte Flüssigkeiten nimmt, so setzen sich, selbst beim Kochen, glänzende, körnige Krystalle ab, die nach dem Waschen

Digitized by Google

mit kaltem Wasser und Trocknen im leeren Raume ein Doppelsalz von dreibasischem oxalsaurem Bleioxyd mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd darstellen. Dieses Salz hat die Formel $3\,PbO,\ C_2\ O_3 + 3\ (PbO,\ N_2\ O_5) + H_2\ O$.

Die nämlichen Krystalle setzen sich, beim Kochen in der Flüssigkeit, worin sie entstanden sind, wenn diese neutrales salpetersaures Bleioxyd enthält, nach und nach in ein anderes Doppelsalz um, welches ebenfalls oxalsaures und salpetersaures Bleioxyd enthält, aber nach der Formel $PbO,\ C_2\ O_3 + PbO,\ N_2\ O_5 + 2$ aq. zusammengesetzt ist.

Es liefs sich vermuthen, dafs die eben erwähnten Doppelsalze auch direct entstünden, beim Zusammenbringen des neutralen und dreibasischen oxalsauren Salzes mit dem salpetersauren Bleioxyd, vorausgesetzt, dafs man die Flüssigkeiten hinreichend concentrirt nimmt. Diefs ist in der That der Fall.

Das dreibasische oxalsaure Bleioxyd ändert sich, wenn man es in eine kochende, aus 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd und 2 Th. Wasser bestehende Auflösung bringt, in weifse, glänzende, körnige Krystalle um, die nichts anderes sind, als das erste Doppelsalz von dreibasischem oxalsaurem mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd. Die nemlichen Krystalle setzen sich bei fortgesetztem Kochen in neutrales oxalsalpetersaures Salz $PbO,\ C_2\ O_3 + PbO,\ N_2\ O_5 + 2$ aq. um.

Die kochend filtrirte Mutterlauge setzt beim Erkalten schöne Krystalle von wasserhaltigem zweibasischem salpetersauren Bleioxyd ab.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung dieser Doppelverbindungen besteht indessen darin, die beiden, in die Verbindung eingehenden neutralen Salze direct auf einander wirken zu lassen.

Das neutrale oxal-salpetersaure Bleioxyd krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Blättern; es ist unlöslich in kaltem Wasser und wird davon langsam in sich auflösendes salpetersaures Bleioxyd und unlösliches neutrales oxalsaures Salz zer-

setzt. In kochendem Wasser wird dieses Salz sehr rasch zersetzt. In der Hitze verliert es seinen Wassergehalt und entwickelt bald mit Kohlensäure gemengte, rothe Dämpfe.

Zweibasisches salpetersaures Bleioxyd mit 1 Atom Wasser. — Das zweibasische salpetersaure Bleioxyd ist schon lange bekannt, aber nur im wasserfreien Zustande. Peligot hat gezeigt, dafs man es in Verbindung mit 1 At. Wasser erhalten könne.

Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, woraus es beim Erkalten mit Leichtigkeit krystallisirt. Durch Kohlensäure wird es in neutrales Salz zersetzt.

Im leeren Raume verliert es bei 100° kein Wasser; erst zwischen 160 — 190° geht sein Krystallwasser und zwar sehr langsam weg. Bei 200° wird es gelb, indem rothe Dämpfe entweichen. In der Rothglühhitze zersetzt es sich vollkommen und hinterläfst 78 pCt. Bleioxyd. Die Analyse gab 3,1 pCt. Wasser und 19 pCt. Salpetersäure. Es hat also die Formel 2 Pb O, N_2 O_5 + aq.

Erhitzt man ein Gemenge von Bleiweifs, salpetersaurem Bleioxyd und Wasser langsam, so geräth die Masse bald in eine stürmische Bewegung. Es entwickelt sich so reichlich und so schnell Kohlensäure, dafs man glauben sollte, es wäre freie Salpetersäure in der Flüssigkeit. Filtrirt man diese kochend, so setzt sich beim Erkalten eine beträchtliche Quantität von zweibasischem salpetersauren Bleioxyd mit 1 At. Wasser ab.

Wie grofs auch der Ueberschufs an Bleiweifs seyn mag, so so erhält man doch niemals ein basischeres Salz. Ich habe mich davon durch die Untersuchung des Salzes überzeugt, was sich auch daraus ergiebt, dafs das zweibasische Salz auf Bleiweifs keine Einwirkung ausübt. Das essigsaure Bleioxyd verhält sich dem salpetersauren nicht analog; es entwickelt unter denselben Umständen keine Kohlensäure aus dem Bleiweifs und bleibt unzersetzt.

Das dreibasische oxalsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Kochen mit viel Wasser und überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd in neutrales oxalsaures Salz und das neutrale salpetersaure Bleioxyd wird seinerseits zweibasisch. Kocht man anderseits eine Auflösung von dreibasischem essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschufs von neutralem oxalsaurem Salz, so trübt sich die Flüssigkeit nicht mehr durch Kohlensäure; ein Beweis, dafs das erstere Salz $^2/_3$ seiner Basis an letzteres abgetreten hat.

Bleioxydul. — Dulong hat angegeben, dafs man beim Zersetzen von oxalsaurem Bleioxyd in höherer Temperatur, ein schwarzes, amorphes Pulver erhalte, welches er für ein neues Oxyd betrachtete, das sauerstoffärmer als die Glätte sey. Boussingault wiederholte und dehnte die Versuche von Dulong weiter aus und gelangte dabei zu denselben Schlüssen wie letzterer. Die meisten Chemiker hielten die Frage indessen für noch nicht gelöst. Einige und namentlich Winkelblech, bestritten selbst die Existenz eines Bleioxyduls und betrachteten es als ein Gemenge von Oxyd und Metall in bestimmten Verhältnissen.

Bei Aufsuchung der Ursache dieser verschiedenen Meinungen glaubte ich sie der Verschiedenheit der Producte selbst zuschreiben zu müssen, welche das oxalsaure Bleioxyd geben mufs, wenn man voraussetzt, dafs seine Zersetzung bei ungleichen Temperaturen vor sich gegangen sey. Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, bestätigten diese Voraussetzung.

Bei der Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds nahm ich dieselben Vorsichtsmafsregeln zu Hülfe, die ich im Jahr 1833 bei Gelegenheit der Pyrogen-Producte des Gerbstoffs *) anwandte; das Resultat war so, wie ich es erwartete.

Das oxalsaure Bleioxyd, in einer Retorte erhitzt, die in einem Oelbade lag, fing an, bei einer 300° nahen Temperatur

*) Diese Annal. Bd. X. S. 145.

sich zu zersetzen. Diese Temperatur wurde alsdann so stationär als möglich eingehalten.

Es entwickelte sich sehr langsam Gas, welches aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand. Dieses Gas wurde aufgefangen und analysirt, während der ganzen Dauer der Operation, die sehr lang war. Man erhielt beständig und genau das Verhältnifs von 75 : 25 oder wie 3 : 1. Erst gegen Ende der Operation, als man die Temperatur etwas steigern mufste, nahm das Verhältnifs der Kohlensäure etwas zu.

Die Theorie verlangt zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd das Verhältnifs 3 : 1, wenn man annimmt, dafs das in der Retorte bleibende Product ein Oxydul, von der Formel $Pb_2 O$, oder auch ein Gemenge von gleichen Atomen Blei und Bleioxyd ist. Es sind in der That $2 (Pb O, C_2 O_3) = Pb_2 O$ oder $Pb + Pb O + C_4 O_7$, welche letztere sich spalten in $C_2 O_6 = 6$ Vol. Kohlensäure und in $C O = 2$ Vol. Kohlenoxyd.

Erhitzt man die Retorte mit dem Bleisalz direct über Kohlen oder über der Weingeistlampe, wie dieſs Dulong, Boussingault und Winkelblech gethan haben, so läfst sich die Temperatur nicht reguliren und die Gase variiren fortwährend in ihrem Verhältnifs, was auf eine verwickeltere Zersetzung hindeutet.

Das wie erwähnt bereitete Bleioxydul ist, wenn man die Vorsicht gebraucht hat, alle Luft abzuschliefsen, eine ganz bestimmte Verbindung. Es ist dunkel schwarz, bald matt, bald schwach sammetartig; es enthält kein metallisches Blei, denn Quecksilber entzieht dem trocknen oder feuchten Pulver keine Spur dieses Metalls. Nur mit einem bei zu hoher Temperatur dargestellten Product tritt Amalgamation ein.

Es enthält ferner kein Bleioxyd, was sich auf eine ebenso entscheidende, als einfache Weise beweisen läfst. Man erhitzt es bei Luftabschlufs mit einer Auflösung von Rohrzucker zum Sieden, welche das Bleioxyd sehr leicht aufnimmt, dagegen von dem Bleioxydul durchaus nichts.

Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Essigsäure, im verdünnten oder concentrirten Zustand bilden mit dem Bleioxydul keine eigenthümlichen Salze; sie zersetzen es in feinzertheiltes metallisches Blei und in gewöhnliches Oxyd, mit dem sie sich vereinigen.

Lösliche Alkalien verhalten sich auf dieselbe Weise. Selbst salpetersaures Bleioxyd verwandelt es in Oxyd und in Metall. In einer verdünnten Auflösung dieses Salzes verschwindet es und die heifs filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten ein Gemenge von salpetersaurem und basisch salpetrigsaurem Salz ab.

Mit wenig Wasser gemengt zeigt das Bleioxydul bei Luftzutritt ein sehr merkwürdiges Verhalten, für das man nur dann eine genügende Erklärung findet; wenn man annimmt, dafs es wirklich eine bestimmte Verbindung ist. Es erwärmt sich alsdann stark, absorbirt rasch Sauerstoff und verwandelt sich in ein weifses Pulver, welches gewöhnliches Bleioxydhydrat ist. Ein Gemenge von feinzertheiltem Blei und feingepulverter Glätte zeigt diese Erscheinung nicht.

In dunkler Rothglühhitze zersetzt sich das Bleioxydul in ein Gemenge von Metall und Oxyd. Man erkennt diese Zersetzung mit Leichtigkeit, sowohl durch Amalgamation, durch kochendes Zuckerwasser, welches das Oxyd auflöst, wie auch durch verdünnte Essigsäure, die einen Rückstand von Blei hinterläfst, der nicht wie das Oxydul feinzertheilt ist, sondern ein Netz bildet, das man nur zwischen den Fingern pressen darf, um eine compacte Masse von metallischem Ansehen zu haben. Das Gemenge unterscheidet sich überdiefs von dem Oxydul durch seine gelbe, schwach grünliche Farbe.

Das dreibasische oxalsaure Bleioxyd zersetzt sich durch die Wärme wie das neutrale Salz; die Gase variiren aber in ihren Verhältnissen während der ganzen Dauer der Operation und der Rückstand ist ein Gemenge von Oxydul und Oxyd; ich habe mich davon durch eine kochende Zuckerlösung überzeugt, die viel Bleioxyd auflöste.

Digitized by Google

Es wurde, nach der Untersuchung des Gasverhältnisses aus dem oxalsauren Salze, eine Analyse des Oxyduls nicht für nöthig erachtet. Aus diesem Verhältnifs ergiebt sich mit genügender Sicherheit für das Oxydul die Formel Pb_2O, für welche auch die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung sprechen.

100 Th. Oxydul gaben, bei Zutritt der Luft erhitzt, 103,7 und 103,6 Oxyd. Diese Oxydation geht mit grofser Leichtigkeit vor sich, denn das Bleioxydul ist pyrophorisch und wenn man es an einem Punkt erhitzt, so entzündet sich die ganze Masse.

Die nun unbezweifelbare Existenz des Bleioxyduls ist für die Geschichte der Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen im Allgemeinen von Wichtigkeit. Dieses Oxydul wird ohne Zweifel nicht das einzige seiner Art bleiben; es wird aber den Ausgangspunkt einer Reihe von Verbindungen bilden, die auffallender Weise mit den höheren Oxydationsstufen der Metalle das Gemeinschaftliche haben werden, dafs weder die einen, noch die anderen mit Säuren verbindbar sind.

Das oxalsaure Zinkoxyd liefert bei der trockenen Destillation gewöhnliches Zinkoxyd und fast gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Das Kupfersalz zersetzt sich mit der gröfsten Leichtigkeit; es entwickelt fast reine Kohlensäure und hinterläfst einen Rückstand von metallischem Kupfer in rothen, glänzenden, hämmerbaren Schuppen, wovon einige mehrere Millimeter grofs sind, obschon sie aus einer pulvrigen, amorphen Materie entstanden sind, die keine Schmelzung erlitten hat.

Ueber die Theorie der Bleiweifsfabrikation. — Jedermann kennt das von Thenard vorgeschlagene und zuerst von Roard in Clichy ausgeführte Verfahren der Bleiweifsfabrikation. Es ist unter dem Namen des französischen Verfahrens bekannt, um es von einer anderen in Holland zuerst angewandten Methode zu unterscheiden, und besteht darin, dafs man Kohlensäure in eine Auflösung von drittel essigsaurem Bleioxyd leitet. Letzteres Salz

giebt an die Kohlensäure $^2/_3$ seiner Basis ab, indem sich Bleiweifs abscheidet, während das neutral gewordene Salz zu derselben Operation von Neuem dienen kann, nachdem es direct wieder mit Bleioxyd verbunden worden ist. Man begreift, dafs so eine beträchtliche Quantität Bleiweifs mit einer verhältnifsmäfsig geringen Menge von essigsaurem Salz, also Essigsäure, producirt werden kann. Es würde selbst keine Grenze in der Production des Bleiweifses mit demselben Essig seyn, wenn dieses Salz nicht eine geringe Quantität von essigsaurem Bleioxyd zurückhielte.

In England hat man an dem Thenard'schen Verfahren eine Modification angebracht, indem man es, wenn ich so sagen darf, in ein Verfahren auf trockenem Wege umwandelte. Man mengt nämlich die Bleiglätte mit 1 pCt. ihres Gewichts an essigsaurem Bleioxyd und läfst über das vorher mit Wasser befeuchtete Gemenge Kohlensäure steichen. In einigen Stunden hat sich alle Glätte mit Kohlensäure verbunden und die Operation ist beendigt.

Kohlensäure und Bleioxyd allein verbinden sich nur äufserst langsam. Man mufs also annehmen, dafs die paar Tausendtel Essigsäure, die in dem Gemenge vorhanden sind, sich auf die ganze Masse von Bleioxyd werfen, um ein ohne Unterbrechung sich zersetzendes und wieder bildendes basisches Salz zu erzeugen.

Das sogenannte holländische, seit mehreren Jahren auch in Lille übliche Verfahren, wo es ein sehr wichtiger Industriezweig geworden ist, besteht darin, dafs man Bleiplatten den Dämpfen von Essig und den Ausdünstungen von Pferdemist aussetzt. Der hierzu verwandte Essig ist Bieressig von schlechter Qualität, der nur wenig Essigsäure enthält. Nach meiner Untersuchung dieses Essigs und nach den mir von den Bleiweifsfabrikanten Lefèvre und Decoster mitgetheilten Daten, beträgt das Gewicht an wirklicher Essigsäure nicht $1^1/_2$ pCt. von dem des Blei's und man weifs, dafs bei guten Operationen fast alles Blei in Blei-

weifs umgewandelt wird. Graham gelangte in England zu ähnlichen Resultaten; er fand selbst, im Verhältnifs zum Gewicht des Blei's noch weniger Essigsäure als ich.

Es ist demnach unmöglich, dafs die Kohlensäure des Bleiweifses von der Zersetzung des Essigs herrührt.

Die Fabrikanten wissen andererseits, dafs man kein Bleiweifs erhält, wenn man in den obigen Gemengen nicht sorgfältig Luftzüge etablirt.

Die Theorie dieser Fabrikation ist also sehr einfach und ganz der bei den anderen Methoden ähnlich.

Das Blei oxydirt sich auf Kosten der Luft und die Essigdämpfe, die sich in Folge der durch die Gährung des Mistes erzeugten Wärme bildeten, vereinigen sich mit dem Bleioxyd, welches bald an die durch den Mist entwickelte Kohlensäure tritt. In den holländischen, nicht gewaschenen Bleiweifssorten ist viel Essigsäure enthalten *).

Ich habe einen Versuch angestellt, der über die Rolle des Essigs in der Bleiweifsfabrikation Aufschlufs giebt. In einer künstlich aus Sauerstoff und Kohlensäure zusammengesetzten Atmosphäre überliefs ich eine Bleiplatte, die über einem Essig enthaltenden Gefäfse angebracht war, sich selbst. Nach 3 Monaten war die Bleiplatte mit Bleiweifs bedeckt. Die Quantität desselben stand zu dem verschwundenen Kohlensäure- und Sauerstoffgas im Verhältnifs, während der Essig, bis auf eine kaum bestimmbare Menge, noch vollständig vorhanden war.

Ein anderer Versuch stellt, wie ich glaube, die wahre Rolle der Essigsäure bei der Bleiweifsbildung ganz aufser Zweifel und zeigt die Nothwendigkeit der Anwendung einer Säure bei dieser Fabrikation, die mit dem Bleioxyd ein durch Kohlensäure zersetzbares, basisches Salz zu bilden fähig ist. Nimmt man in dem vorhergehenden Versuch statt des Essigs Ameisen-

*) Diese Theorie ist bereits in Deutschland seit mehreren Jahren angenommen; siehe Geiger's Handbuch V. Auflage S. 510. D. Red.

Digitized by

säure, die bekanntlich mit Bleioxyd kein basisches Salz erzeugt, so entsteht kein Bleiweifs, selbst nach mehrjähriger Berührung der Säuredämpfe mit metallischem Blei bei Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure. Die Ameisensäure steht in ihrem Verhalten und ihrer Flüchtigkeit der Essigsäure sehr nahe, sie bildet aber mit Bleioxyd kein basisches Salz, weshalb sie auch zur Bleiweifsbildung nicht geeignet ist.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3me S. T. IV. p. 104.)

Ueber die Naphtalinsäure;

von *Ch. Marignac.*

In einer Abhandlung über einige aus dem Naphtalin entstehende Produkte *) habe ich einen Versuch angeführt, welcher die Zusammensetzung der Naphtalinsäure, so wie sie bis jetzt angenommen wurde, einigermaafsen zweifelhaft machte.

Ich habe diese Arbeit wieder aufgenommen, während meiner Beschäftigung damit kündigte aber Laurent eine Abhandlung über diesen Gegenstand an und lehrte eine Reihe neuer von ihm dargestellter Verbindungen kennen **). Dieser Chemiker giebt an, dafs er die frühere Zusammensetzung der Naphtalinsäure für unrichtig befunden habe und stellt eine neue Formel auf, die genau mit den von mir gleichzeitig erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Ich gebe defshalb nur eine kurze Uebersicht der Resultate, zu denen ich gelangt bin.

Naphtalinsäurehydrat. — Man erhält diese Säure durch Behandlung des chlorwasserstoffsauren Chlornaphtales mittelst Salpetersäure. Es bildet sich bei dieser Behandlung eine geringe Menge der flüchtigen, sehr stark riechenden Flüssigkeit, deren

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 13.

**) Compt. rend. T. XII.

Digitized by Google

ich als untersalpetersauren Chlorkohlenstoff, $C\,Cl_2$, $N_2\,O_4$, erwähnt habe.

Die Naphtalinsäure bleibt in der Salpetersäure aufgelöst; man scheidet sie daraus ab und reinigt sie durch wiederholte Krystallisation. Ich erhielt sie nach diesem Verfahren immer nur in krystallinischen Häufchen, in denen kein bestimmbarer Krystall zu entdecken war. Löst man aber wasserfreie Naphtalinsäure, von der weiter unten die Rede seyn wird, in siedendem Wasser auf, so erhält man beim Erkalten sehr deutliche Krystalle von wasserhaltiger Säure. Sie bildet alsdann dünne 4 oder 6seitige Tafeln, die sich in der Richtung ihrer gröfseren Fläche leicht spalten lassen.

Diese Säure verliert bei 120° kein Wasser; es entwickeln sich indessen schon bei dieser Temperatur, Dämpfe von wasserfreier Naphtalinsäure.

Von den nachstehenden Analysen sind die 4 ersten mit einer Säure angestellt, die nur durch wiederholte Krystallisation gereinigt worden war; die zwei ersten beziehen sich auf bei gew. Temp. getrocknete Säure, die beiden folgenden auf bei 120° getrocknete, die fünfte endlich wurde mit wasserfreier Säure angestellt; nachdem sie aus ihrer wässrigen Lösung krystallisirt und bei 120° getrocknet war *).

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff . . .	57,55	57,50	57,63	57,75	57,86
Wasserstoff . . .	3,62	3,67	3,72	3,71	3,64
Sauerstoff . . .	38,83	38,83	38,65	38,54	38,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit der von Laurent angenommenen Formel, $C_{16}\,H_8\,O_6 + 2\,H_2\,O$ überein, welche giebt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
*) Säure . . .	0,707	— 0,700	— 0,540	— 0,5185	— 0,835
Wasser . . .	0,2305	— 0,2315	— 0,181	— 0,1735	— 0,2735
Kohlensäure .	1,4925	— 1,4760	— 1,141	— 1,098	— 1,7715.

Digitized by Google

16 At. Kohlenstoff . . .	1200	—	57,83
12 „ Wasserstoff . . .	75	—	3,62
8 „ Sauerstoff	800	—	38,55
	2075	—	100,00.

Mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalk erhitzt, zersetzt sich das Naphtalinsäurehydrat, in dem es Kohlensäure verliert, die sich mit dem Kalk verbindet, während sich ganz reines Benzin entwickelt. Diefs erklärt sich leicht aus der Zusammensetzung der Säure nach folgender Formel:

$$C_{16}\ H_{12}\ O_8 = C_4\ O_8 + C_{12}\ H_{12}.$$

Ich habe die Identität in dem physikalischen und chemischen Verhalten des sich bei dieser Zersetzung erzeugenden Kohlenwasserstoffs mit dem Benzin aus der Benzoësäure bestätigt gefunden.

Saures naphtalinsaures Ammoniak. — Man erhält dieses Salz sehr leicht durch langsame Verdampfung einer neutralen Auflösung. Es krystallisirt in ziemlich verschiedenen Formen; so erhielt ich es in durch 4 oder 8seitige Pyramiden begränzten Prismen, öfter noch in dünnen rhomboidalen oder sechsseitigen Tafeln, die in der Richtung der Grundfläche leicht spaltbar sind.

Das bei gew. Temp. getrocknete Salz verliert bei 120° kein Wasser. Seine Analyse gab mir folgende Resultate *):

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	52,27	—	52,50
Wasserstoff	4,86	—	5,03
Stickstoff	7,94	—	7,85
Sauerstoff	34,93	—	34,62
	100,00	—	100,00.

*) I. 0,480 gaben 0,210 Wasser und 0,920 Kohlensäure.
0,581 „ 40 C. C. Stickgas bei 22° und 0,760 B.
II. 0,6275 „ 0,2845 Wasser und 1,208 Kohlensäure.
0,4925 „ 34 C. C. Stickgas bei 20° und 0,760 B.

Digitized by

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{16} H_8 O_6 + \begin{cases} N_2 H_6 O \\ H_2 O. \end{cases}$

16 At.	Kohlenstoff . . .	1200,0	—	52,42
18 „	Wasserstoff . .	112,5	—	4,91
2 „	Stickstoff . . .	177,0	—	7,73
8 „	Sauerstoff . . .	800,0	—	34,94
		2289,5	—	100,00.

Naphtalinsaures Silberoxyd. — Man erhält es als weifses, krystallinisches, leichtes Pulver durch Fällen einer siedend heifsen Auflösung von naphtalinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Man mufs das Salz sehr lange waschen, da es hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurückhält. Es ist ziemlich löslich in Wasser, so dafs man beim Waschen viel verliert. Beim raschen Erhitzen verpufft es plötzlich; vorsichtig erhitzt, wird es zuerst schwarz, schmilzt alsdann und zersetzt sich. Die Analyse gab mir *).

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . . .	24,88	—	25,09		
Wasserstoff . . .	1,14	—	1,27		
Sauerstoff	12,71	—	12,87		
Silberoxyd . . .	61,27	—	60,77	—	60,97
	100,00	—	100,00.		

Diefs entspricht der Formel $C_{16} H_8 O_6$, 2 Ag O.

16 At.	Kohlenstoff . . .	1200	—	25,25
8 „	Wasserstoff . . .	50	—	1,05
6 „	Sauerstoff . . .	600	—	12,62
2 „	Silberoxyd . . .	2903	—	61,08
		4753	—	100,00.

*) I. 0,514 gaben 0,053 Wasser und 0,469 Kohlensäure.
II. 0,561 „ 0,064 „ „ 0,516 „
I. 0,198 „ 0,1120 Silber = 56,56 pCt.
II. 0,3165 „ 0,1805 „ = 57,03 „
III. 0,601 „ 0,341 „ = 56,74 „

Digitized by Google

Die Analyse dieser Salze genügt, um die Zusammensetzung der Naphtalinsäure festzustellen *).

Wasserfreie Naphtalinsäure. — Man erhält diese Säure sehr leicht durch Sublimation der wasserhaltigen; man verfährt dabei ähnlich wie bei der Benzoësäure. Sie bildet alsdann lange, biegsame, weifse, seidenglänzende Nadeln, die aus einem rhomboidalen Prisma entstehen.

Die wasserfreie Naphtalinsäure ist in Wasser fast unlöslich; in der Siedhitze löst sie sich aber auf und beim Erkalten bilden sich Krystalle von Naphtalinsäurehydrat.

Die Analyse der sublimirten Säure gab mir **):

Kohlenstoff	64,77	—	64,98
Wasserstoff . . .	2,71	—	„
Sauerstoff	32,52	—	„
	100,00.		

Die Formel C_{16} H_8 O_6 giebt:

16 At. Kohlenstoff . . .	1200	—	64,86
8 „ Wasserstoff . . .	50	—	2,71
6 „ Sauerstoff . . .	600	—	32,43
	1850	—	100,00.

Einwirkung des Ammoniaks auf die wasserfreie Naphtalinsäure. — Naphtalinsäurehydrat liefert, mit flüssigem Ammoniak in Berührung, naphtalinsaures Ammoniak. Laurent hat gezeigt, dafs dieses Salz in der Wärme sich zersetzt, in ein flüchtiges Product, das Naphtalimid, eine neutrale, nach diesem Chemiker mit der

---

*) Die Eistenz des sauren naphtalinsauren Ammoniaks deutet schon an, dafs die Naphtalinsäure als eine zweibasische Säure betrachtet werden mufs; vorzugsweise bestimmte mich aber zur Analyse dieser Hypothese die Existenz der Nitronaphtalinsäure, welche die Formel $\left.\begin{matrix} C_{16} & H_5 \\ N_2 & O_4 \end{matrix}\right\} O_6 + 2\,H_2O$ hat. (Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 7. und Bibl. univ. Mai 1841.)

**) I. 0,6510 gaben 0,159 Wasser u. 1,5465 Kohlensäure.
II. 0,9685 „ 2,3075 Kohlensäure.

Digitized by Google

wasserfreien Naphtalinsäure isomorphe Substanz, die nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_{16}\ H_8\ O_4 \\ 2\ (N\,H) \end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt ist.

Die wasserfreie Naphtalinsäure löst sich vollständig in ätzendem Ammoniak, unter ziemlich starker Temperaturerhöhung; die Auflösung giebt aber beim Erkalten kein naphtalinsaures Ammoniak; man erhält eine aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Masse, die sich in Wasser lösen, indem sie demselben eine schwach saure Reaction ertheilen.

Diese Verbindung verliert bei 100 oder 120° Wasser, indem sie sich in Naphtalimid umwandelt, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist und keine saure Reaction besitzt. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Rückstand; das Sublimat ist ebenfalls Naphtalimid.

Diese Materie hat nicht nur eine saure Reaction, sondern sie scheint wirklich die Rolle einer Säure zu spielen, da sie mit Silberoxyd eine bestimmte Verbindung eingeht; bei dieser Vereinigung mit Silberoxyd verliert sie indessen kein Wasser, weshalb sie keine eigentliche Säure seyn kann.

Hält man die wässrige Auflösung längere Zeit im Sieden, so erhält man beim Verdampfen saures naphtalinsaures Ammoniak. Dieses Verhalten und die Zusammensetzung dieser Verbindung bestimmen mich sie für ein Amid zu halten, das ich Naphtalamid nennen will.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Naphtalamid gab mir folgende Zusammensetzung.

0,5815 gaben 0,2045 Wasser und 1,3067 Kohlensäure.
0,729 „ 58 C. C. Stickgas bei 20° und 0m,760.

Kohlenstoff	61,29
Wasserstoff	3,90
Stickstoff	9,15
Sauerstoff	25,66
	100,00.

Digitized by Google

welche Zahlen der Formel des Amids, $\left.\begin{matrix} C_{16} & H_8 & O_3 \\ & N_2 & H_4 \end{matrix}\right\}$ entsprechen.

16 At.	Kohlenstoff	1200	—	61,47
12 „	Wasserstoff	75	—	3,85
2 „	Stickstoff	177	—	9,07
5 „	Sauerstoff	500	—	25,61
		1952	—	100,00.

Giefst man salpetersaures Silberoxyd in eine Auflösung von Naphtalamid, so erhält man einen weifsen Niederschlag. Werden die Flüssigkeiten kochend angewandt, so besteht der Niederschlag aus kleinen krystallinischen Schuppen; er ist in Wasser ganz unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Seine Zusammensetzung ist folgende *):

Kohlenstoff	35,15	— 35,01	
Wasserstoff	2,24	— 2,24	
Stickstoff	5,21	— —	
Sauerstoff	14,56	— —	
Silberoxyd	42,84	— 42,53	— 42,71
	100,00.		

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_5$, AgO:

16 At.	Kohlenstoff	1200	—	35,27
12 „	Wasserstoff	75	—	2,20
2 „	Stickstoff	177	—	5,20
5 „	Sauerstoff	500	—	14,69
1 „	Silberoxyd	1451	—	42,64
		3403	—	100,00.

*) I. 1,1236 gaben 0,250 Wasser und 1,593 Kohlensäure.
1,0265 „ 47,5 C. C. Stickgas bei 23° u. 756 M. M. B.
II. 0,553 „ 0,1115 Wasser u. 0,713 Kohlensäure.
I. 0,5930 „ 0,2365 Silber = 39,89 pCt.
II. 0,5985 „ 0,2370 „ = 39,60 „
III. 0,435 „ 0,1730 „ = 39,77 „

Digitized by Google

Das Naphtalamid verbindet sich also mit Silberoxyd ohne Wasser zu verlieren.

Das Naphtalamid hat, nach dem Trocknen bei 120°, seine Löslichkeit in kaltem Wasser fast ganz eingebüfst; die Auflösung reagirt ferner nicht mehr sauer und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zusammensetzung, die mit der Formel des Naphtalimids übereinstimmt *).

		berechnet.		gefunden.
16 At. Kohlenstoff . . .	1200,0	— 65,23	—	65,16
10 „ Wasserstoff . . .	62,5	— 3,39	—	3,46
2 „ Stickstoff . . .	177,0	— 9,62	—	9,55
4 „ Sauerstoff . . .	400,0	— 21,76	—	21,83
	1839,5	— 100,00	—	100,00.

Es sind zwar schon Thatsachen bekannt, welche uns zeigen, dafs die wasserfreien Säuren einer ganz anderen Verbindungsreihe angehören als die Hydrate oder mit Basen verbundenen Säuren, am deutlichsten zeigt sich aber diese Erscheinung bei der wasserfreien Naphtalinsäure. Diese Säure nimmt in der Siedhitze das Wasser wieder auf, welches zur Constitution des Hydrats gehört; es lag also die Vermuthung nahe, dafs sie unter dem gleichzeitigen Einflufs von Wasser und Ammoniak unmittelbar in naphtalinsaures Ammoniak übergehen könne, da die Verwandtschaft der wasserfreien Säure zum Wasser durch die Gegenwart einer starken Base, die sich mit dem entstehenden Hydrat zu verbinden strebt, unterstützt ist. Die Erfahrung zeigt indessen, dafs die Reaction nicht auf diese Weise vor sich geht, insofern einzig und allein die Elemente der wasserfreien Naphtalinsäure und des Ammoniaks daran Theil nehmen, in der Art, dafs ein Amid entsteht, eine Verbindung, die dem nämlichen chemischen Typen angehört, als die wasserfreie Naphtalinsäure.

*) 0,300 gaben 0,0935 Wasser und 0,7165 Kohlensäure.
0,318 „ 26,5 C. C. Stickgas bei 22° u. 0m,761.

Digitized by Google

Geradeso wie die wasserfreie Naphtalinsäure sich durch Kochen in Wasser in Hydrat verwandelt, geht auch das Naphtalamid unter denselben Umständen in saures naphtalinsaures Ammoniak über.

Diese Beobachtungen führen mich zur Besprechung einer Theorie, die seit einigen Jahren der Gegenstand der Discussionen aller Chemiker war, welche sich mit organischer Chemie beschäftigen. Ich meine das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen, die durch einige der ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit vertheidigt, von andern aber bestritten wurde.

Als mächtigen Einwurf gegen die Theorie der Typen hat man öfters angeführt, dafs man unmöglich annehmen könne, dafs zwei Körper, die ein gerade entgegengesetztes Verhalten zeigen, wie Chlor und Wasserstoff z. B., sich ersetzen, *einander substituiren*, und in der Verbindung, welche sie eingehen, dieselbe Rolle spielen könnten.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs in Folge einer solchen Substitution, mehrere der chemischen Eigenschaften der Verbindung modificirt werden müssen, denn in den meisten Fällen stellen wir das chemische Verhalten eines Körpers nach dem Studium seiner Zersetzungsproducte, sey es durch physikalische Agentien oder durch andere Körper, fest; es ist nun klar, dafs wenn die Elemente nicht mehr die nämlichen sind, auch die Resultate dieser Zersetzung nicht mehr ähnlich seyn werden; in den meisten Fällen läfst sich indessen eine grofse Analogie erkennen, in anderen wird die Zersetzungsweise selbst gänzlich verschieden seyn.

Es ist aber auch nicht zu läugnen, dafs in den meisten Fällen die Haupteigenschaften der Körper bleiben. Diese Haupteigenschaften, die man auch mit dem Ausdruck *generische Eigenschaften* bezeichnen könnte, sind diejenigen, welche man an einem Körper in allen den Fällen noch wahrnimmt, wo er Actionen unterworfen wird, die nicht energisch genug sind, ihn

zu zerstören. Man mufs in der That zwei Arten von Eigenschaften zusammengesetzter Körper unterscheiden; diejenigen, welche ihnen eigenthümlich sind und die welche vielmehr ihren Elementen angehören oder doch wenigstens davon abhängen. Die ersteren beobachtet man in allen den Fällen, wo die Verbindung selbst nicht zerstört wurde und sie gehören allen Verbindungen des nämlichen Typen oder der nämlichen Gattung an. Die anderen characterisiren alle die Reactionen, wo die Verbindung ihre Existenz verliert; sie können zur Bestimmung ihrer Art dienen. Man kann also sagen:

1) Alle, demselben chemischen Typen angehörenden Verbindungen müssen gleiche chemische Haupteigenschaften zeigen.

2) Immer, wenn sie unter analogen Umständen zerstört werden, streben sie sich zu zersetzen in Producte, die den nämlichen Typen angehören *).

Diese von Dumas nach seinen Untersuchungen über die Essigsäure und Chloressigsäure aufgestellten Gesetze, wurden unmittelbar darauf durch zahlreiche Entdeckungen bestätigt. Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, darf man nur an alle die neutralen Körper erinnern, die bei der Einwirkung von Chlor auf fast alle bekannten Kohlenwasserstoffe, auf die Aetherarten u. s. w. entstehen, besser noch an die schon ziemlich zahlreichen Säuren, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch eine gleiche Anzahl von Atomen Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. (Benzoë- und Nitrobenzinsäure, Anisin- und Nitranisinsäure, Naphtalin-

*) Ich sage, dafs sie *streben sich zu zersetzen.* Es ereignet sich oft, dafs eine andere Ursache noch mitwirkt und die Zersetzungsweise von einem dieser Körper ändert, indem sie dadurch gewöhnlich verwickelter wird. Man begreift leicht, dafs wenn zwei Verbindungen denselben Typen *sich zu bilden streben*, wovon die eine Chlor, die andere Wasserstoff enthält, es sehr wohl der Fall seyn kann, dafs der erstere untere denselben Umständen weniger beständig ist und folglich selbst eine Zersetzung erleidet.

und Nitronaphtalinsäure, Draconin-, Phen-, Baldriansäure und die daraus abgeleiteten Verbindungen u. s. w.)

Es ist, bei so vielen und schlagenden Beispielen nicht zu verkennen, dafs, wenn die Natur der Elemente (einfache Körper oder zusammengesetzte, die jene vertreten können) immer die wichtigste Rolle spielt, wo diese Elemente im unverbundenen Zustande einwirken oder wenn eine Verbindung zerstört wird, man auch gleichzeitig annehmen mufs, dafs die einmal gebildete Verbindung sich durch eine ganz eigenthümliche Kraft erhält, die keineswegs mit den elektrischen Kräften verwechselt werden darf. Diese Kraft strebt weniger die Elemente selbst zusammenzuhalten, als vielmehr ihre allgemeine Anordnung zu bewahren, in der Art, dafs ihr noch Genüge geschieht, wenn eins der Elemente austritt, vorausgesetzt, dafs es durch ein anderes ersetzt wird.

Wenn diefs nicht der Fall wäre, wie könnte man sich erklären, dafs Naphtalinsäurehydrat und Ammoniak oder wasserfreie Naphtalinsäure, Wasser und Ammoniak, also die nämlichen Elemente, in einem Fall naphtalinsaures Ammoniak, im andern Naphtalamid bilden? Haben wir nicht hierin ein schlagendes Beispiel der Erhaltung des chemischen Typen, des Strebens der Reactionen, sich auf einfache Substitutionen zu beschränken?

Jetzt, wo der Weg gebahnt, die Aufmerksamkeit auf diese Gesetze gelenkt ist, bringt jeder Tag neue Thatsachen, die dafür sprechen, und selbst die am genausten untersuchten Erscheinungen der unorganischen Chemie dienen zu ihrer Stütze. Können wir nicht, mittelst dieser Theorie, den auffallenden Einflufs der Körper begreifen, welchen sie im Entstehungsmoment ausüben? Erkennen wir nicht in jedem Augenblicke, bei den Erscheinungen, wo man diese Ursache mitwirken läfst, den Einflufs einer Kraft, mittelst welcher ein aus einer Verbindung austretender Körper in eine neue Verbindung einzutreten strebt, welche die nämliche Molecular-Anordnung darbietet.

Digitized by

Aus vielen Beispielen, erwähne ich hier nur eins, das mir schlagend zu seyn scheint. Das Wasser löst Sauerstoff auf und in der Auflösung beider Körper mufs die Mengung vollkommen und innig seyn; sie sind beide in einem Zustand der Vertheilung, der hinreichend ist, um eine Verbindung zu bewirken. Diese findet indessen nicht statt und das Wasser verliert den aufgelösten Sauerstoff im leeren Raume. Löst man Bariumsuperoxyd in Salzsäure auf, so wird die Hälfte seines Sauerstoffs frei; ist bei diesem Processe Wasser zugegen, so verbindet sich dieser Sauerstoff im Entstehungsmoment mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd, das sich im leeren Raume unter Verlust von Wasser aber nicht von Sauerstoff concentriren läfst. Ist diefs nicht eine wirkliche Substitutionserscheinung? hat das Wasser hier nicht den Baryt ersetzt, um das Superoxyd des Bariums in Superoxyd des Wasserstoffs zu verwandeln?

(Biblioth. univers. T. XXXVI. p. 370.)

Ueber eine eigenthümliche flüchtige Säure aus der Angelicawurzel;

eine briefliche Mittheilung von Dr. *Buchner* jun. in München.

Ich habe aus der Wurzel der *Angelica Archangelica L.* ein flüchtige, krystallisirbare Säure erhalten, welche der Aufmerksamkeit der Chemiker würdig ist. Doch wenn ich von ihr spreche, wird es zweckmäfsig seyn, von den Bestandtheilen dieser heilkräftigen Wurzel überhaupt etwas zu sagen.

Als ich nämlich einen alkoholischen Auszug der Angelicawurzel abdampfte, erhielt ich zwei deutlich von einander verschiedene Schichten, eine obere von brauner Farbe und von weichharziger Natur und eine untere wässerige von hellgelber

Digitized by Google

Farbe, Honigconsistenz und von auffallend süfsem, später aber bitterm Geschmack. Aus letzterer schied sich, nachdem sie von der obern Schichte getrennt war, eine grofse Menge *krystallisirbaren Zuckers* in deutlichen Krystallen aus. Die Angelicawurzel ist oft so reich an krystallisirbarem Zucker, dafs sich derselbe aus einem heifs bereiteten weingeistigen Auszug nach dem Erkalten in weifsen harten Körnern ablagert. Auch die über den ausgeschiedenen Zuckerkrystallen befindliche dicke Flüssigkeit enthielt noch eine grofse Menge Zuckers, jedoch im amorphen unkrystallisirbaren Zustande. Aufserdem waren in ihr auch noch *eisengrünender Gerbestoff*, erkennbar durch seine characteristische Reaktion auf die Eisensalze, *freie Aepfelsäure* und ein *Bitterstoff*, ausgezeichnet durch einen rein bittern Geschmack, vorhanden. Die Darstellung des letztern im reinen Zustande, die völlige Abscheidung eines ihm anhängenden Antheils Schleimzuckers konnte mir aber bis jetzt auf keine Weise gelingen.

Die obere braune dicke Schichte, welche durchs Abdampfen des alkoholischen Angelica-Auszuges erhalten wurde, stellte den *Angelicabalsam* der HH. Buchholz und Brandes dar, in welchem die Wirksamkeit der Wurzel concentrirt zu seyn scheint.

Es wäre unnütz, wenn man versuchen wollte, diesen Balsam durch die gewöhnlichen Auflösungsmittel in weitere einfachere Bestandtheile zu zerlegen, denn das Wasser löst nichts davon auf, während ihn Alkohol und Aether zwar leicht und gänzlich auflösen, ihn aber beim Verdampfen wieder unverändert ausscheiden. Wenn man ihn hingegen der Einwirkung alkalischer Substanzen unterwirft, so kann man ihn in mehrere, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen verdienende Bestandtheile zerlegen. Die Einwirkung der Kaliauflösung auf den Angelicabalsam hat mir besonders zum Ausgangspunkt der folgenden Beobachtungen gedient.

Als ich den Angelicabalsam mit einer hinreichenden Menge Aetzkaliflüssigkeit in einer Retorte erwärmte, sah ich mit den

Digitized by Google

Wasserdämpfen ein *ätherisches Oel* sich verflüchtigen. Dasselbe ist leichter als Wasser, es besitzt einen durchdringenden nicht unangenehmen kampferartigen Geruch und einen gewürzhaft brennenden Geschmack; anfangs farblos, wird es später bräunlich gefärbt.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher durch längeres Erwärmen das ätherische Oel verflüchtigt war, hinterliefs beim Filtriren eine weifse, dem Wachse zum Theil ähnliche, zum Theil aber wieder davon verschiedene Substanz auf dem Filtrum. Sie ist weicher, löst sich auch in Alkohol und Aether leichter auf als Bienenwachs und scheidet sich aus ihrer Auflösung theils in Flocken, theils in warzenförmigen Anhäufungen. In kochender Kalilauge löst sie sich nicht merklich auf, sondern schwimmt schmelzend auf derselben. Ich will diese Substanz vorläufig *Angelicawachs* nennen.

Aus der von dem Angelicawachse abfiltrirten Flüssigkeit sah ich, nachdem ich sie bis auf einen gewissen Grad eingedampft hatte, Krystalle in Gestalt feiner Prismen sich ausscheiden, welchen alle Eigenschaften eines sogenannten Unterharzes zukommen und die viele Aehnlichkeit mit andern krystallisirbaren harzähnlichen Substanzen, aus der Familie der Umbelliferen, wie z. B. mit dem *Imperatorin, Peucedanin* etc. darbieten. Ich habe dieses krystallisirte Unterharz *Angelicin* genannt, weil ich glaube, dafs es neben dem ätherischen Oel den vorzüglich wirksamen Bestandtheil der Angelica ausmache, indem sein Geschmack zwar anfangs unbedeutend, aber später andauernd gewürzhaft und brennend ist. Indessen ist es mir nur einmal gelungen, auf dem eben bezeichneten Wege das *Angelicin* zu erhalten. Ich habe später dasselbe auffinden können, als ich die vom Wachse abfiltrirte Flüssigkeit abdampfte und mit Alkohol auszog, welcher die Verbindung, die das Angelicin mit Kali eingeht, so wie noch ein anderes Kalisalz auflöste. Läfst man in diese alkoholische Auflösung kohlensaures Gas strömen, so wird nur die Verbin-

dung des Angelicins mit Kali zersetzt und doppelt kohlensaures Kali als krystallinisches Pulver ausgeschieden. Wird die hierauf filtrirte Flüssigkeit abgedampft und mit Aether behandelt, so löst dieser das Angelicin auf und hinterläfst es beim Verdunsten theils als feine Prismen, theils als amorphe Masse.

Ich habe Ursache zu vermuthen, dafs zwischen dem Angelicin und dem oben beschriebenen Angelicawachs eine enge Beziehung, vielleicht eine allmählige Umänderung des einen in das andere, sey es mit oder ohne Beihülfe eines dritten Körpers, stattfinde. Die Elementaranalyse beider und genauere Versuche werden vielleicht diese Vermuthung rechtfertigen. Während ich nämlich bei der Behandlung einer frischen Angelicawurzel beinahe kein *Wachs* und nur *Angelicin* aufzufinden im Stande war, konnte ich aus einer alten Wurzel nur mit Mühe Spuren des *Angelicins*, dafür aber eine auffallend grofse Menge der wachsartigen Substanz bekommen, eine Erfahrung, welche einen neuen auffallenden Beweis von der Veränderlichkeit vegetabilischer Arzneikörper durch die Länge der Zeit liefert.

Interessanter als alles dieses scheint mir aber die Entdeckung der erwähnten eigenthümlichen flüchtigen Säure, welche ich *Angelicasäure* genannt habe, zu seyn. Diese Säure findet sich in der alkalischen Flüssigkeit, die man durchs Behandeln des Angelicabalsams mit Kali erhält, an letzteres gebunden, und kann aus dieser Verbindung durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt werden, wo sie sich dann durch einen starken, der Baldriansäure ähnlichen Geruch auszeichnet. In gröfster Menge kann man diese Säure aus jenem in Alkohol löslichen Theile erhalten, welcher zuvor zur Darstellung des Angelicins mittelst Aether gedient hat. Sobald man zu diesem Theile Schwefelsäure setzt, entwickelt sich sogleich ein sehr starker, stechend saurer Geruch, der grofse Räume zu erfüllen im Stande ist, und die *Angelicasäure* scheidet sich in weichen öligen Massen aus, welche später zu krystallisiren beginnen. Unterwirft man das Ganze der

Destillation, so geht die *Angelicasäure* theils in wässeriger Auflösung, theils in ölähnlichen Tropfen auf derselben schwimmend über. Durch Sättigung dieses Destillats mit Kali, Abdampfen und abermalige Destillation mit starker wässeriger Phosphorsäure, kann sie in ganz reinem Zustande erhalten werden.

Ohne jetzt schon im Stande zu seyn, das Resultat eines ausführlichen chemischen Studiums der *Angelicasäure* mittheilen zu können, kann ich doch schon behaupten, dafs sie eine der interessantesten organischen Säuren sey. Anfangs ölartig und auf dem Wasser schwimmend, zum Theil aber sich darin auflösend, geht sie nach einiger Zeit auf eine merkwürdige Weise aus diesem amorphen Zustande in den krystallisirten über. Ohne etwas aufzunehmen oder etwas abzugeben, wird nämlich die ölartige Säure in der Ruhe und bei einigen Graden über dem Eispunkt nicht nur fest, sondern sie zerfällt auch in eine Menge theils einzelner, theils um eine gemeinschaftliche Axe unter einem bestimmten Winkel angelegter grofser gestreifter Prismen, welche bei erhöhter Temperatur wieder schmelzen und ölig werden.

Der Geruch der Angelicasäure ist, wie schon erwähnt, stark, zum Theil an den der Baldriansäure und zum Theil an den der Essigsäure erinnernd. Ebenso ausgezeichnet ist ihr Geschmack, nämlich sehr sauer und zugleich brennend, wie jener der eisartigen Essigsäure. Sie theilt der Zunge das Gefühl des Verbrennens, welches aber sehr bald und vollkommen wieder verschwindet, mit.

Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet die Angelicasäure auflösliche Verbindungen, welche in den Auflösungen des Silbers und des Bleis weifse Niederschläge hervorbringen, die aber in einer gröfsern Menge Wassers sich ebenfalls vollständig auflösen. Die Verbindung mit Silberoxyd scheidet nach einiger Zeit reducirtes Silber als schwarzes Pulver aus. Kupfer-

Digitized by Google

lösung erzeugt mit den angelicasauren Alkalien eine bläulich-weifse Trübung, die bei gröfserer Verdünnung wieder verschwindet; Quecksilberchlorid verändert sie nicht, aber salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt damit einen weifsen, schnell ins Graue sich umändernden Niederschlag, während das baldriansaure Quecksilberoxydul weifs bleibt.

In einer Auflösung des Eisenchlorids bringen die angelicasauren Alkalien einen fleischfarbigen Niederschlag hervor, der vom benzoësauren Eisenoxyd kaum zu unterscheiden ist. Das baldriansaure Eisenoxyd fällt braunroth nieder und löst sich auf Zusatz von Wasser wieder auf, was das angelicasaure Eisenoxyd nicht thut.

Man sieht also, dafs die Angelicasäure ihre Eigenschaften bald mit der Essigsäure und Baldriansäure, bald mit der Benzoësäure etc. theilt, ohne mit der einen oder der andern dieser Säuren identisch zu seyn. Von allen bekannteren Säuren unterscheidet sie sich schon durch die ausgezeichnete Eigenschaft, auf eine so leichte und vollkommene Weise von dem amorphen öligen Zustand in den krystallisirten und umgekehrt verwandelt werden zu können. Spätere Versuche werden darthun, welche Aehnlichkeit sie mit den Säuren, welche einige Chemiker in der jüngsten Zeit durch die Einwirkung des Kalihydrats und der Chromsäure auf einige ätherische Oele aus der Familie der Umbelliferen, z. B. aus dem Kümmelöle erhalten haben, besitze.

Die Angelicasäure kann nicht wie die Baldriansäure durch blofse Destillation der Wurzel mit Wasser schon in freiem Zustande erhalten werden, denn das wässerige Destillat der Angelica reagirt nicht oder kaum saner, und enthält ein neutrales ätherisches Oel. Dieses Angelicaöl scheint mithin ebenfalls eine Verbindung einer flüchtigen Säure mit einem basischen ätherischen Oele, welche aus dem Angelicabalsam durch Destillation mit Kali erhalten wurde, zu seyn, wenn man nicht annehmen will, dafs diese Materien sich erst durch die Einwirkung des ätzenden

Kalis auf das ätherische Angelicaöl durch Umsetzung der Elemente oder Sauerstoffaufnahme bilden, eine Frage, welche ich durch die Elementaranlyse zu beantworten suchen werde. Ich will mir vorläufig nur die Bemerkung erlauben, dafs ich, als der Angelicabalsam zuerst mit blofsem Wasser in einer Retorte erhitzt wurde, ein Destillat erhielt, welches sauer reagirte, und in dem ich etwas Angelicasäure auffinden konnte, nnd dafs dieses eigentlich der Weg war, der mich zu ihrer Entdeckung führte.

Endlich wurde durch die Einwirkung des Kalis auf den Angelicabalsam auch noch ein wirkliches sprödes, amorphes Harz erhalten. Dasselbe bleibt mit Kali verbunden zurück, wenn man mit Alkohol die alkalische Verbindung des Angelicins und der Angelicasäure ausgezogen hat, und kann aus der wässrigen alkalischen Lösung durch irgend eine Säure niedergeschlagen werden.

Ich konnte also, damit ich es kurz wiederhole, den Angelicabalsam der HH. Buchholz und Brandes durch die Einwirkung des Kalis zerlegen in ein ätherisches Oel, eine eigenthümliche, flüchtige, bald ölartig flüssig, bald krystallisirt auftretende Säure, eine wachsähnliche Substanz, ein krystallisirbares Unterharz von anhaltend brennend gewürzhaftem Geschmack, endlich in ein amorphes braunes Harz.

Ist die Angelicawurzel einmal mit Alkohol ausgezogen, so bietet sie zu fernern Beobachtungen nur wenig Interessantes dar.

Kaltes Wasser löst daraus noch einen *gummiartigen Bestandtheil* nebst oxydirtem braungefärbtem eisengrünenden Gerbestoff und einigen Salzen auf. Kochendes Wasser zieht ferner daraus noch *Stärkmehl* aus, welches in der Angelica in grofser Menge vorhanden ist. Alkalisirtes Wasser nimmt endlich noch erhärteten Eiweifsstoff und Pflanzengallerte auf. *Imulin* habe ich in der Wurzel der Angelica ebensowenig auffinden können, als Buchholz und Brandes. Ein weifser Absatz, den ich einmal

aus einer Abkochung sich abscheiden sah, bestand gröstentheils aus *phosphorsaurer Magnesia,* die ich in dieser Wurzel immer in grofser Menge gefunden habe.

Ich werde mich mit einem nähern Studium einiger der oben aufgeführten Stoffe beschäftigen. Ich glaubte, dafs es zweckmäfsig sey, wenn ich zuvor über ihre Existenz, ihre Darstellung und ihre allgemeinen Eigenschaften Gewifsheit erlange.

Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur;

von *J. R. Mayer.*

Der Zweck folgender Zeilen ist, die Beantwortung der Frage zu versuchen, was wir unter „Kräften" zu verstehen haben, und wie sich solche untereinander verhalten. Während mit der Benennung Materie einem Objecte sehr bestimmte Eigenschaften, als die der Schwere, der Raumerfüllung, zugetheilt werden, knüpft sich an die Benennung Kraft vorzugsweise der Begriff des unbekannten, unerforschlichen, hypothetischen. Ein Versuch, den Begriff von Kraft ebenso präcis als den von Materie aufzufassen, und damit nur Objecte wirklicher Forschung zu bezeichnen, dürfte mit den daraus fliefsenden Consequenzen, Freunden klarer hypothesenfreier Naturanschauung nicht unwillkommen seyn.

Kräfte sind Ursachen, mithin findet auf dieselbe volle Anwendung der Grundsatz: *causa aequat effectum.* Hat die Ursache c die Wirkung e, so ist $c = e$; ist e wieder die Ursache einer andern Wirkung f, so ist $e = f$, u. s. f. $c = e = f \ldots = c$. In einer Kette von Ursachen und Wirkungen kann, wie aus der Natur einer Gleichung erhellt, nie ein Glied oder ein Theil eines Gliedes zu Null werden. Diese erste Eigenschaft aller Ursachen nennen wir ihre *Unzerstörlichkeit.*

Hat die gegebene Ursache c eine ihr gleiche Wirkung e hervorgebracht, so hat eben damit c zu seyn aufgehört; c ist zu e geworden; wäre nach der Hervorbringung von e, c ganz oder einem Theile nach noch übrig, so müfste dieser rückbleibenden Ursache noch weitere Wirkung entsprechen, die Wirkung von c überhaupt also e ausfallen, was gegen die Voraussetzung $c = e$. Da mithin c in e, e in f u. s. w. übergeht, so müssen wir diese Gröfsen als verschiedene Erscheinungsformen eines und desselben Objectes betrachten. Die Fähigkeit, verschiedene Formen annehmen zu können, ist die zweite wesentliche Eigenschaft aller Ursachen. Beide Eigenschaften zusammengefafst sagen wir: Ursachen sind (quantitativ) *unzerstörliche* und (qualitativ) *wandelbare* Objecte.

Zwei Abtheilungen von Ursachen finden sich in der Natur vor, zwischen denen erfahrungsmäfsig keine Uebergänge stattfinden. Die eine Abtheilung bilden die Ursachen, denen die Eigenschaft der Ponderabilität und Impenetrabilität zukommt, — Materien; die andere die Ursachen, denen letztere Eigenschaften fehlen, — Kräfte, von der bezeichnenden negativen Eigenschaft auch Imponderabilien genannt. Kräfte sind also: *unzerstörliche, wandelbare, imponderable Objecte.*

Wir wollen zuerst die Materien zur Aufstellung eines Beispiels von Ursachen und Wirkungen benützen. Knallgas, $H + O$, und Wasser HO verhalten sich wie Ursache und Wirkung, also $H + O = HO$. Wird aus $H + O$, HO, so kommt aufser Wasser noch Wärme, cal. zum Vorschein; diese Wärme mufs ebenfalls eine Ursache, x, haben; es ist also: $H + O + x = H + \text{cal.}$; es könnte sich nun fragen, ist wirklich $H + O = HO$, und $x = \text{cal.}$, und nicht etwa $H + O = \text{cal.}$, und $x = HO$, worauf sich aus obiger Gleichung ebenfalls schliefsen liefse u. dgl. m. Die Phlogistiker erkannten die Gleichung von cal. u. x das sie Phlogiston nannten, und thaten damit einen grofsen Schritt vorwärts, verwickelten sich aber wieder dadurch in ein System

von Irrthümern, dafs sie statt O, $-x$ setzten, also beispielsweise $H = HO + x$ erhielten.

Die Chemie, deren Gegenstand es ist, den zwischen den Materien stattfindenden ursächlichen Zusammenhang in Gleichungen zu entwickeln, lehrt uns, dafs einer Materie als Ursache eine Materie als Wirkung zukomme; aber mit gleichem Rechte kann man auch sagen, dafs einer Kraft als Ursache, eine Kraft als Wirkung entspreche. Da $c = e$, und $e = c$, so ist es naturwidrig, das eine Glied, wo Gleichung eine Kraft, das andere eine Wirkung von Kraft oder Erscheinung zu nennen, und an die Ausdrücke Kraft und Erscheinung verschiedene Begriffe zu knüpfen; kurz also: ist die Ursache eine Materie, so ist auch die Wirkung eine solche; ist die Ursache eine Kraft, so ist auch die Wirkung eine Kraft.

Eine Ursache, welche die Hebung einer Last bewirkt, ist eine Kraft; ihre Wirkung, *die gehobene Last*, ist also ebenfalls *eine Kraft;* allgemeiner ausgedrückt heifst dies: *räumliche Differenz ponderabler Objecte ist eine Kraft;* da diese Kraft den Fall der Körper bewirkt, so nennen wir sie *Fallkraft.* Fallkraft und Fall, und allgemeiner noch Fallkraft und Bewegung sind Kräfte, die sich verhalten wie Ursache und Wirkung, Kräfte, die in einander übergehen, zwei verschiedene Erscheinungsformen eines und desselben Objectes. Beispiel: eine auf dem Boden ruhende Last ist keine Kraft; sie ist weder Ursache einer Bewegung, noch der Hebung einer andern Last, wird diefs aber in dem Mafse, in welchem sie über den Boden gehoben wird; die Ursache, der Abstand einer Last von der Erde und die Wirkung, das erzeugte Bewegungsquantum stehen, wie die Mechanik weifs, in einer beständigen Gleichung.

Indem man die Schwere als Ursache des Falls betrachtet, spricht man von einer Schwerkraft und verwirrt so die Begriffe von Kraft und Eigenschaft; gerade das, was jeder Kraft wesentlich zukommen mufs, die *Vereinigung* von Unzerstörlichkeit und

Wandelbarkeit, geht jedweder Eigenschaft ab; zwischen einer Eigenschaft und einer Kraft, zwischen Schwere und Bewegung läfst sich defshalb auch nicht die für ein richtig gedachtes Causalverhältnifs nothwendige Gleichung aufstellen. Heifst man die Schwere eine Kraft, so denkt man sich damit eine Ursache, welche, ohne selbst abzunehmen, Wirkung hervorbringt, hegt damit also unrichtige Vorstellungen über den ursächlichen Zusammenhang der Dinge. Um dafs ein Körper fallen könne, dazu ist seine Erhebung nicht minder nothwendig, als seine Schwere, man darf daher auch letzterer allein den Fall der Körper nicht zuschreiben.

Es ist der Gegenstand der Mechanik, die zwischen Fallkraft und Bewegung, Bewegung und Fallkraft, und die zwischen den Bewegungen unter sich bestehenden Gleichungen zu entwickeln; wir erinnern hier nur an einen Punkt. Die Gröfse der Fallkraft v steht — den Erdhalbmesser $= \infty$ gesetzt — mit der Gröfse der Masse m und mit der ihrer Erhebung d, in geradem Verhältnisse; $v = md$. Geht die Erhebung $d = 1$ der Masse m in Bewegung dieser Masse von der Endgeschwindigkeit $c = 1$ über, so wird auch $v = mc$; aus den bekannten zwischen d und c stattfindenden Relationen ergiebt sich aber für andere Werthe von d oder c, mc^2 als das Mafs der Kraft v; also $v = md = mc^2$; das Gesetz der Erhaltung lebendiger Kräfte finden wir in dem allgemeinen Gesetze der Unzerstörbarkeit der Ursachen begründet.

Wir sehen in unzähligen Fällen eine Bewegung aufhören, ohne dafs letztere eine andere Bewegung, oder eine Gewichtserhebung hervorgebracht hätte; eine einmal vorhandene Kraft kann aber nicht zu Null werden, sondern nur in eine andere Form übergehen und es fragt sich somit, welche weitere Form die Kraft, welche wir als Fallkraft und Bewegung kennen gelernt, anzunehmen fähig sey? Nur die Erfahrung kann uns hierüber Aufschlufs ertheilen. Um zweckmäfsig zu experimenti-

ren, müssen wir Werkzeuge wählen, welche neben dem, dafs sie eine Bewegung wirklich zum Aufhören bringen, von den zu untersuchenden Objecten möglichst wenig verändert werden. Reiben wir z. B. zwei Metallplatten an einander, so werden wir Bewegung verschwinden, Wärme dagegen auftreten sehen und es fragt sich jetzt nur, ist die *Bewegung* die Ursache von Wärme. Um uns über dieses Verhältnifs zu vergewissern, müssen wir die Frage erörtern, hat nicht in den zahllosen Fällen, in denen unter Aufwand von Bewegung Wärme zum Vorschein kommt, die Bewegung eine andere Wirkung als die Wärmeproduktion und die Wärme eine andere Ursache als die Bewegung?

Ein Versuch, die Wirkungen der aufhörenden Bewegung nachzuweisen, wurde noch nie ernstlich angestellt; ohne die möglicherweise aufzustellenden Hypothesen zum Voraus widerlegen zu wollen, machen wir nur darauf aufmerksam, dafs diese Wirkung in eine Veränderung des Aggregationszustandes der bewegten, sich reibenden x x Körper in der Regel nicht gesetzt werden könne. Nehmen wir an, es werde ein gewisses Quantum von Bewegung v, dazu verwendet, eine reibende Materie m, in n zu verwandeln, so müfste $m + v = n$, und $n = m + v$ seyn, und bei der Rückführung von n in m müfste v in irgend einer Form wieder zu Tage kommen. Durch sehr lange fortgesetztes Reiben zweier Metallplatten können wir nach und nach ein ungeheures Quantum von Bewegung zum Aufhören bringen; kann uns aber beifallen, in dem gesammelten Metallstaub auch nur eine Spur der entschwundenen Kraft wieder finden, und daraus reduciren zu wollen? Zu Nichts, wir wiederholen, kann die Bewegung nicht geworden seyn und entgegengesetzte, oder positive und negative Bewegungen können nicht $= 0$ gesetzt werden, so wenig aus 0 entgegengesetzte Bewegungen entstehen können, oder ein Last sich von selbsten hebt.

So wenig sich, ohne Anerkennung eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen Bewegung und Wärme, von der ent-

schwundenen Bewegung irgend Rechenschaft geben läfst, so wenig läfst sich auch ohne jene die Entstehung der Wärme erklären. Aus der Volumensverminderung der sich reibenden Körper kann dieselbe nicht hergeleitet werden. Man kann bekanntlich durch Zusammenreiben zwei Eisstücke im luftleeren Raume schmelzen; man versuche nun, ob man durch den unerhörtesten Druck Eis in Wasser verwandeln könne? Wasser erfährt, wie der Verfasser fand, durch starkes Schütteln eine Temperaturerhöhung. Das erwärmte Wasser (von 12° und 13° C.) nimmt nach dem Schütteln ein gröfseres Volumen ein, als vor demselben; woher kommt nun die Wärmemenge, welche sich durch wiederholtes Schütteln in demselben Apparate beliebig oft hervorbringen läfst? Die thermische Vibrationshypothese inclinirt zu dem Satze, dafs Wärme die Wirkung von Bewegung sey, würdigt aber dieses Causalverhältnifs im vollen Umfange nicht, sondern legt das Hauptgewicht auf unbehagliche Schwingungen.

Ist es nun ausgemacht, dafs für die verschwindende Bewegung in vielen Fällen (exceptio confirmat regulam) keine andere Wirkung gefunden werden kann, als die Wärme, für die entstandene Wärme keine andere Ursache als die Bewegung, so ziehen wir die Annahme, Wärme entsteht aus Bewegung, der Annahme einer Ursache ohne Wirkung und einer Wirkung ohne Ursache vor, wie der Chemiker statt H und O ohne Nachfrage verschwinden, und Wasser auf unerklärte Weise entstehen zu lassen, einen Zusammenhang zwischen H und O einer- und Wasser anderseits statuirt.

Den natürlichen, zwischen Fallkraft, Bewegung und Wärme bestehenden Zusammenhang können wir uns auf folgende Weise anschaulich machen. Wir wissen, dafs Wärme zum Vorschein kommt, wenn die einzelnen Massentheile eines Körpers sich näher rücken; Verdichtung erzeugt Wärme; was nun für die kleinsten Massentheile und ihre kleinsten Zwischenräume gilt, mufs wohl auch seine Anwendung auf grofse Massen und mefs-

bare Räume finden. Das Herabsinken einer Last ist eine wirkliche Volumensverminderung des Erdkörpers, mufs also gewifs mit der dabei sich zeigenden Wärme im Zusammenhange stehen; diese Wärme wird der Gröfse der Last und ihrem Abstande genau proportional seyn müssen. Von dieser Betrachtung wird man ganz einfach zu der besprochenen Gleichung von Fallkraft, Bewegung und Wärme geführt.

So wenig indessen aus dem zwischen Fallkraft und Bewegung bestehenden Zusammenhange geschlossen werden kann: das Wesen der Fallkraft sey Bewegung, so wenig gilt dieser Schlufs für die Wärme. Wir möchten vielmehr das Gegentheil folgern, dafs um zu Wärme werden zu können, die Bewegung, — sey sie eine einfache, oder eine vibrirende, wie das Licht, die strahlende Wärme etc., — aufhören müsse, Bewegung zu seyn.

Wenn Fallkraft und Bewegung gleich Wärme, so mufs natürlich auch Wärme gleich Bewegung und Fallkraft seyn. Wie die Wärme als Wirkung entsteht, bei Volumsverminderung und aufhörender Bewegung, so verschwindet die Wärme als Ursache unter dem Auftreten ihrer Wirkungen, der Bewegung, Volumsvermehrung, Lasterhebung.

In den Wasserwerken liefert die, auf Kosten der Volumensverminderung, welche der Erdkörper durch den Fall des Wassers beständig erleidet, entstehende und wieder verschwindende Bewegung, fortwährend eine bedeutende Menge von Wärme; umgekehrt dienen wieder die Dampfmaschinen zur Zerlegung der Wärme in Bewegung oder Lasterhebung. Die Locomotive mit ihrem Convoi ist einem Destillirapparate zu vergleichen; die unter dem Kessel angebrachte Wärme geht in Bewegung über, und diese setzt sich wieder an den Axen der Räder als Wärme in Menge ab.

Wir schliefsen unsere Thesen, welche sich mit Nothwendigkeit aus dem Grundsatze „causa aequat effectum“ ergeben und mit allen Naturerscheinungen im vollkommenen Einklange stehen, mit einer praktischen Folgerung. — Zur Auflösung der zwischen

Digitized by

Fallkraft und Bewegung statthabenden Gleichungen mufste der Fallraum für eine bestimmte Zeit, z. B. für die erste Secunde durch das Experiment bestimmt werden; gleichermafsen ist zur Auflösung der zwischen Fallkraft uud Bewegung einer- und der Wärme anderseits bestehenden Gleichungen die Frage zu beantworten, wie grofs das einer bestimmten Menge von Fallkraft oder Bewegung entsprechende Wärmequantum sey. Z. B. wir müssen ausfindig machen, wie hoch ein bestimmtes Gewicht über den Erdboden erhoben werden müsse, dafs seine Fallkraft aequivalent sey der Erwärmung eines gleichen Gewichtes Wasser von 0° auf 1° C.? Dafs eine solche Gleichung wirklich in der Natur begründet sey, kann als das Resumé des bisherigen betrachtet werden.

Unter Anwendung der aufgestellten Sätze auf die Wärme- und Volumensverhältnisse der Gasarten findet man die Senkung einer ein Gas comprimirenden Quecksilbersäule gleich der durch die Compression entbundenen Wärmemenge und es ergiebt sich hieraus, — den Verhältnifsexponenten der Capacitäten der atmosphärischen Luft unter gleichem Drucke und unter gleichem Volumen = 1,421 gesetzt, dafs dem Herabsinken eines Gewichtstheiles von einer Höhe circa 365^{m}, die Erwärmung eines gleichen Gewichttheiles Wasser von 0° auf 1° entspreche. Vergleicht man mit diesem Resultate die Leistungen unserer besten Dampfmaschinen, so sieht man, wie nur ein geringer Theil der unter dem Kessel angebrachten Wärme in Bewegung oder Lasterhebung wirklich zersetzt werde und dies könnte zur Rechtfertigung dienen, für die Versuche, Bewegung auf anderem Wege als durch Aufopferung der chemischen Differenz von C und O, namentlich also durch Verwandlung der auf chemischem Wege gewonnenen Elektricität in Bewegung, auf erspriefsliche Weise darstellen zu wollen.

Ausgegeben am 31ten Mai 1842.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Zusammensetzung und Destillation des Wallraths, nebst einigen Bemerkungen über seiue Oxydation durch Salpetersäure;

von Dr. *Laurence Smith.*

Von allen bis jetzt untersuchten fetten Körpern giebt es keinen dessen Zusammensetzung man so unvollkommen kennt, als die des Wallraths und es ist auffallend, dafs Chevreul, bei der Genauigkeit, welche seine Untersuchungen über die Natur der Fette auszeichnet, der wahren Zusammensetzung des Wallraths nicht näher gekommen ist; andere Chemiker indessen, worunter Bussy und Lecanu, hatten, hinsichtlich ihrer Angaben über die Producte der Destillation des Wallraths, denselben Fehler begangen.

Dumas und Peligot betrachten den Wallrath bestehend aus 2 At. margarinsaurem Aethal und 1 At. ölsaurem Aethal.

Das Aethal erhält man durch Verseifung des Wallraths; es verbindet sich nicht mit dem Alkali. Es gleicht in seinem äusseren Ansehen einem fetten Körper und hat die Formel C_{32} H_{66} O = 1 At. Ceten C_{32} H_{64} + 1 At. Wasser.

Dumas stellte auch, indem er dieses Ceten als die Basis des Wallraths betrachtete, für letzteren folgende Formel auf:

Digitized by Google

2 At. margarins. Ceten	2 At.	Margarinsäure	1 At. Wallrath.
	2 „	Ceten	
	2 „	Wasser	
1 At. ölsaures Ceten	1 „	Oelsäure	
	1 „	Ceten	
	1 „	Wasser	

Chevreul behandelte bei seiner Untersuchung des Wallraths das käufliche Material mit heifsem Alkohol von 0,821 und digerirte es alsdann 5—6 Tage lang mit einer starken Kalilauge, bis die Verseifung beendet zu seyn schien. Die Kaliseife wurde durch Weinsäure zersetzt, wodurch man ein Gemenge von Aethal mit den in dem Wallrath enthaltenen Säuren bekam; es wurde mit Barytwasser digerirt, das gebildete Barytsalz, zur Entfernung des beigemengten Aethals, mit Alkohol gewaschen und durch Salzsäure zersetzt. Chevreul erhielt so ein Gemenge von zwei Säuren, welche er als Margarinsäure und Oelsäure betrachtete; die erstere besafs einen Schmelzpunkt von 55° C., die letztere wurde nicht im isolirten Zustande dargestellt. Es sind keine Analysen von dieser Margarinsäure angestellt worden und nur folgende Salze sind untersucht worden:

	Kalisalz.	Barytsalz.	Strontiansalz.	Bleisalz.
Säure	100,00 —	100,00 —	100,00 —	100,00
Basis	9,8 —	27,8 —	20,26 —	85
Atomgew. d. Salzes	2314 —	3442 —	3194 —	3880.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig unternahm ich in seinem Laboratorium eine Untersuchung über die Destillationsproducte des Wallraths, und die dabei erhaltenen Resultate führten mich zu einer näheren Prüfung der Zusammensetzung dieses Körpers, da mehrere Gründe vermuthen liefsen, dafs sie noch nicht ganz festgestellt sey.

Zuerst suchte ich auszumitteln, ob der Wallrath Oelsäure enthalte und zweitens ob die von Chevreul erhaltene Säure wirklich Margarinsäure sey oder nicht.

Digitized by Google

Zur Verseifung des Wallraths befolgte ich das von Dumas zur Darstellung des Aethals empfohlene Verfahren, indem ich den Wallrath, anstatt ihn mit starker Kalilauge zu behandeln, mit seinem halben Gewicht gepulverten Kalihydrats schmolz. Es mufs, beim Erhitzen des Gemenges, Sorge getragen werden, dafs die Temperatur nicht über 100—110° C. steigt. Die geschmolzene Masse wurde mit kochendem Wasser behandelt, welches die Kaliseife auflöste, während das Aethal und der unzersetzte Wallrath ungelöst zurückblieben. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Auflösung wurde die Seife zersetzt; die freigewordene Säure begab sich, gemengt mit dem Aethal und unzertzten Wallrath, auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Die nach dem Erkalten abgenommene Masse wurde nochmals mit Kali geschmolzen, in heifsem Wasser aufgelöst, die Seife durch Chlorcalcium zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und die aus Kalkseife und Aethal bestehende Masse getrocknet. Sie wurde nun, zur Entfernung des Aethals, mit heifsem Alkohol behandelt, filtrirt und die auf dem Filter gebliebene Verbindung zuerst mit warmem Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand mehr liefs. Bei diesem Verfahren wird eine kleine Portion des Kalksalzes aufgelöst, was man indessen wieder erhält, durch Behandlung des Aethals mit Aether, der das Kalksalz ungelöst läfst. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet und mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Man hat nun die durch Verseifung des Wallraths entstandenen Säuren frei von Aethal; auf Oelsäure prüfte ich sie auf nachstehendem directen Wege.

Ein Theil der Säure wurde mit Wasser und Bleioxyd digerirt und das entstandene Bleisalz, nach dem Trocknen, mit Aether behandelt. Es löste sich nichts davon auf, was bei Gegenwart von ölsaurem Bleioxyd nicht der Fall gewesen seyn würde, insofern dieses in Aether löslich ist. Diefs ist der directeste Weg, den man kennt, um über das Vorhandensein von Oelsäure zu

Digitized by Google

entscheiden und in dem vorliegendem Falle sind die erlangten Aufschlüsse entscheidend genug. Ich habe indessen über die Nichtexistenz der Oelsäure in dem Wallrath noch weitere indirecte Beweise in dem Verhalten des letzteren bei der trockenen Destillation und seiner Oxydation durch Salpetersäure. In dem ersteren Fall erhält man nämlich keine Fettsäure, die ein beständiger Begleiter der Destillationsproducte von Oelsäure oder von Körpern, welche sie enthalten, ist (eine Thatsache, die auch von Redtenbacher beobachtet worden ist) im anderen Falle bildet sich keine Korksäure, welche Säure sich bei der Oxydation von Oelsäure durch Salpetersäure am reichlichsten bildet. Auf diese Beweise hin zögere ich nicht anzunehmen, dafs der Wallrath *keine* Oelsäure enthält.

Der nächste Schritt in der Untersuchung war nun der, auszumitteln, welche Säure für Oelsäure gehalten worden war.

Die aus dem Kalksalz erhaltene Portion Säure, die nicht mit Bleioxyd digerirt worden war, wurde mit kohlensaurem Natron behandelt und die entstandene Natronseife mit Weinsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Säuren wurden nun wiederholt in warmem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten die schwerer schmelzbare krystallisirte; es wurde auf diesem Wege eine kleine Portion einer Säure erhalten, die bei 17° C. schmolz, aber durchaus nicht frei von fester Säure erhalten werden konnte; ihre Quantität schien mir auch zu unbeträchtlich, als dafs man sie für einen wesentlichen Bestandtheil des Wallraths halten könnte, da namentlich für ihre Gegenwart ein wahrscheinlicher Grund angeführt werden kann. Der natürliche Wallrath kommt mit einem Oel vereinigt vor, welches weder durch Pressen noch durch heifsen Alkohol von 0,821 völlig von dem Wallrath getrennt werden kann, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs ein Theil dieses Oels die geringe Menge der flüssigen Säure liefert.

Es wurde nun die Untersuchung der festen Säure vorge-

nommen. Sie wurde zweimal aus Alkohol, einmal aus einem Gemische von Alkohol und Aether krystallisirt und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, wodurch die Säure vollkommen rein erhalten wurde. Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Abkühlen in strahlig gruppirten Nadeln; die erkaltete Masse ist von wachsartigem Aussehen, schmilzt bei 54,5° C., löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol von 0,820 bei 40° C., und krystallisirt daraus beim Erkalten in moosförmig vereinten Nadeln, von welchen die Flüssigkeit ganz abgegossen werden kann; aus Aether krystallisirt sie schwieriger. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Die Zusammensetzung sowohl, wie auch die Eigenschaften dieser Säure, weichen von denen der Margarinsäure gänzlich ab, wie sich aus den nachstehenden Analysen ergiebt.

I. 0,2815 gaben 0,7725 Kohlensäure und 0,320 Wasser.
II. 0,2325 „ 0,637 „ „ 0,261 „
III. 0,328 „ 0,8905 „ „ 0,3685 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff . . .	75,44	—	75,31	—	74,64
Wasserstoff . . .	12,60	—	12,47	—	12,46
Sauerstoff. . . .	11,96	—	12,22	—	12,90
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Das durch Fällung der alkoholischen Auflösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd bereitete Silbersalz ist weifs und behält, wenn es nicht dem Lichte ausgesetzt wird, seine Farbe bei 100°. Bei der Verbrennung gab es folgende Resultate:

I. 0,332 gaben 0,098 Silber.
II. 0,398 „ 0,117 „
III. 0,5765 „ 0,1705 „

Diefs giebt als Atomgewicht und Procentgehalt an Silber und Silberoxyd:

Digitized by

	Atomgewicht.		Silber.		Silberoxyd.
I.	3125	—	29,56	—	31,75
II.	3144	—	29,39	—	31,57
III.	3117	—	29,59	—	31,77.

Das nämliche Salz gab mit Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,4735 Salz 0,910 Kohlensäure und 0,3595 Wasser.
II. 0,483 „ 0,934 „ „ 0,3705 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff	52,84	—	53,15
Wasserstoff	8,42	—	8,52
Sauerstoff	7,04	—	6,63
Silberoxyd	31,70	—	31,70
	100,00	—	100,00.

Es ergiebt sich hieraus die Formel:

		in 100 Th.:
32 At. Kohlenstoff	2427,20	— 53,16
62 „ Wasserstoff	387,50	— 8,48
3 „ Sauerstoff	300,00	— 6,57
1 „ Silberoxyd	1451,61	— 31,79
	4566,31	— 100,00.

Die wasserfreie Säure enthält:

32 At. Kohlenstoff	2427,20	— 77,92
62 „ Wasserstoff	387,50	— 12,44
3 „ Sauerstoff	300,00	— 9,64
	3114,70	— 100,00.

und das Hydrat:

			berechnet.		gefunden.
32 At. Kohlenstoff . . .	2427,00	—	75,20	—	75,13
64 „ Wasserstoff . . .	399,34	—	12,40	—	12,51
4 „ Sauerstoff . . .	400,00	—	12,40	—	12,36
	3226,34	—	100,00	—	100,00.

Es ist ganz unmöglich diese Säure mit der Margarinsäure

Digitized by Google

zu verwechseln, da sie in der Zusammensetzung gänzlich verschieden sind, sie ist aber identisch mit der von Dumas und Stafs zuerst beschriebenen Aethalsäure, die sie bei Einwirkung von Kali auf Aethal, unter Mitwirkung einer Temperatur von 200—220° C. erhielten; es kann keine andere Säure seyn, da nicht allein die Zusammensetzung, sondern auch das ganze Verhalten damit übereinstimmt.

In dem Vorhergehenden ist gezeigt worden, dafs der Wallrath weder Margarin- noch Oelsäure enthält; er mufs als ein eigentliches Fett, d. h. als eine Verbindung einer Säure mit einer Base, als *äthalsaures Aethal* betrachtet werden. Seine Zusammensetzung wäre dann:

1 At. Aethalsäure	$= C_{32} H_{62} O_3$	. . .	3114,70
1 „ Aethal	$= C_{32} H_{66} O$	. . .	2939,70
1 „ Wallrath	$= C_{64} H_{128} O_4$	. . .	6054,40

Der nach dieser Formel berechnete Procentgehalt der Elemente stimmt mit der Analyse des aus absolutem Alkohol krystallisirten Wallraths überein:

I. 0,306 Wallrath gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,8945 Kohlensäure und 0,370 Wasser.

II. 0,2385 gaben 0,691 Kohlensäure und 0,282 Wasser.

III. 0,408 gaben, mit chromsaurem Bleioxyd, 1,198 Kohlensäure und 0,486 Wasser.

IV. 0,314 gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, 0,913 Kohlensäure und 0,370 Wasser.

V. 0,212 gaben, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,625 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

Diefs entspricht:

	berechnet.		gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{64} . . .	4854,40	80,81	80,36	79,66	80,70	79,91	81,08
H_{128} . . .	798,69	13,22	13,53	13,12	13,23	13,40	13,21
O_4 . . .	400,00	6,60	6,11	7,22	6,07	6,69	5,71
	6053,09	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Digitized by

Destillation des Wallraths.

Die Producte der Destillation des Wallraths sind von Bussy und Lecanu untersucht worden, sie scheinen sich indessen ebenso wie bei der Analyse des Wallraths getäuscht zu haben, insofern sie unter den dabei auftretenden Producten Oelsäure und Margarinsäure angeben.

Wenn man Wallrath rasch in einer Retorte erhitzt, so erhält man ein Destillat, dessen Schmelzpunkt viel niedriger liegt, als der des Wallraths. Dieses Destillat wurde zuerst mit Wasser digerirt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit auf einen Gehalt an Fettsäure geprüft, wobei sich indessen keine Spur davon entdecken liefs, was die Abwesenheit von Oelsäure in dem zur Destillation verwandten Wallrath nachweist. Die rückständige fette Materie wurde alsdann mit Kalilauge behandelt, die erhaltene Seife in Wasser gelöst und die Auflösung mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts Lösliches mehr aufnahm. Der von dem Wasser geschiedene Aether hinterliefs beim Verdampfen eine ölartige Flüssigkeit, die eine geringe Menge unzersetzten Wallrath aufgelöst enthielt. Der von dem letzteren nur schwierig trennbare ölige Körper gab bei der Analyse:

0,222 gaben 0,688 Kohlensäure und 0,282 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff	85,04
Wasserstoff	14,12
	99,16.

Hiernach wäre es ein aus gleichen Aequivalenten beider Elemente bestehender Kohlenwasserstoff, welchen ich als *Ceten* betrachte, insofern er diesem seinem ganzen Verhalten nach glich, so weit diefs auszumitteln möglich war. Es enthielte also:

		in 100 Th.:
32 At. Kohlenstoff . . .	2427,20	— 85,85
64 „ Wasserstoff . . .	400,00	— 14,15
	2827,20	— 100,00.

Digitized by Google

Die mit Aether behandelte Auflösung der Kaliseife wurde mit Chlorcalcium zersetzt und aus dem gebildeten Kalksalz, nach dem Auswaschen mit Salzsäure die Säure abgeschieden. Ein Theil dieser Säure wurde mit Wasser und Bleioxyd digerirt und das Bleisalz mit Aether behandelt, welcher indessen nichts davon auflöste, was die Abwesenheit von Oelsäure in den Destillationsproducten nachweist.

Die aus dem Kalksalze abgeschiedene Säure bestand der Hauptmasse nach aus einer festen Säure, gemengt mit einer sehr geringen Quantität einer flüssigeren, welche ich für die nämliche, schon oben erwähnte Unreinigkeit des Wallraths halte.

Die feste Säure besafs, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, einen Schmelzpunkt bei 55° und die Analyse zeigte, dafs es dieselbe Säure sey, welche man auch bei der Verseifung des Wallraths erhält, nämlich *Aethalsäure.*

0,2715 gaben 0,739 Kohlensäure und 0,3065 Wasser.

Diefs entspricht:

Kohlenstoff	75,00
Wasserstoff	12,52
Sauerstoff	12,48
	100,00.

0,8625 des Silbersalzes gaben beim Verbrennen 0,254 Silber = 29,44 pCt. Atomgewicht der Säure = 3136.

0,481 Silbersalz gaben 0,932 Kohlensäure und 0,368 Wasser

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung:

			berechnet.		gefunden.
32 At.	Kohlenstoff . . .	2427,20	— 53,16	—	53,28
62 „	Wasserstoff . . .	387,50	— 8,48	—	8,50
3 „	Sauerstoff. . . .	300,00	— 6,57	-	6,61
1 „	Silberoxyd . . .	1451,61	— 31,79	—	31,61
		4566,31	— 100,00	—	100,00.

Aufser den eben erwähnten Producten treten bei der Destillation des Wallraths noch andere auf, aber erst gegen Ende

der Operation und in Folge einer gänzlichen Zersetzung des Wallraths; es sind diefs Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas, während in der Retorte Kohle bleibt. Von Aethal konnte keine Spur aufgefunden werden. Die wenigstens zuerst auftretenden Destillationsproducte sind also:

1 At. Aethalsäurehydrat . . .	$C_{32}\ H_{64}\ O_4$
1 „ Ceten	$C_{32}\ H_{64}$
1 „ Wallrath	$C_{64}\ H_{128}\ O_4$.

Ueber die Natur des Wallraths.

Die vorstehenden Untersuchungen berechtigen einigermafsen zu einem Schlufs über die Natur des Wallraths, obschon es schwierig ist, darüber eine positive Entscheidung auszusprechen. Mehrere Gründe sprechen indessen dafür, dafs der Wallrath kein eigentliches Fett ist, dafs er nämlich nicht aus einer Säure und einer Base besteht, ähnlich in dieser Hinsicht dem Aethal und dem Cholesterin, zwischen welchen und den Fetten er gleichsam das Mittelglied ausmacht. Es scheint, dafs die Aethalsäure und das Aethal nur die Producte einer durch die Einwirkung eines Alkali's bedingten Zersetzung sind.

Der erste Grund für diese Ansicht ist die äufserst schwierige Verseifbarkeit des Wallraths, da er eine mehrere Tage währende Digestion mit starker Kalilauge oder ein Schmelzen mit demselben Alkali bei einer Temperatur von 100° — 110° C. erfordert, bevor er diese Zersetzung erleidet. Es ist nun bei dieser Operation leicht möglich, dafs die Einwirkung des Alkali's, obschon nicht hinreichend bei dieser Temperatur um die Elemente des Wallraths zu bedingen, den Sauerstoff des Hydratwassers des Alkali's aufzunehmen und vollständig in Aethalsäure überzugehen, doch energisch genug ist, eine Metamorphose des Wallraths in der Art zu veranlassen, dafs sich sein ganzer Sauerstoffgehalt mit der einen Hälfte seiner anderen Elemente zu einer Säure (der Aethalsäure) vereinigt, die mit dem Alkali in Verbindung tritt.

Digitized by Google

Obschon das Cholesterin bei der Behandlung mit starker Kalilauge keine Veränderung erleidet, so läfst sich doch die Analogie zwischen diesem und dem Wallrath nicht läugnen. Man mufs erwägen, dafs das Cholesterin, bei einem ½mal gröfseren Atomgewicht als das des Wallraths nur ein At. Sauerstoff enthält; es ist wahrscheinlich; dafs das Cholesterin bei Behandlung mit einem Alkali in höherer Temperatur eine der Aethalsäure ähnliche Säure liefern wird.

Ein anderer Grund für die Annahme, dafs der Wallrath nicht aus einer Base und einer Säure besteht, oder dafs vielmehr das Aethal nicht fertig gebildet darin vorhanden ist, liegt darin, dafs man bei der Destillation keine Spur von der letzteren Materie erhält, welches, wenn es die Basis des Wallraths ausmacht, ohnstreitig der Fall seyn müfste, da es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, so leicht verflüchtigt werden kann. Digerirt man dagegen Wallrath mit einer Kalilösung, so wird Aethal dabei verflüchtigt.

Es spricht hierfür noch eine andere Thatsache, nämlich die Einwirkung von Kali auf Aethal bei einer Temperatur von 200—220° C. Dumas und Stafs haben gezeigt, dafs unter diesen Umständen eine Säure (die Aethalsäure) entsteht, die nämliche, welche ich als Verseifungsproduct des Wallraths nachgewiesen habe; ein Product also von der Einwirkung von Kali auf Wallrath, was kaum der Fall seyn könnte, wenn dieser aus 2 oder mehren näheren Bestandtheilen zusammengesetzt wäre.

Die Zusammensetzung des Wallraths wäre hiernach:

			in 100 Th.:
64 At.	Kohlenstoff	4854,40 —	80,18
128 „	Wasserstoff	798,69 —	13,22
4 „	Sauerstoff	400,00 —	6,60
		6053,09 —	100,00.

Die Einwirkung eines Alkalis auf dem Wallrath läfst sich nun so darstellen:

Digitized by

1 At. wasserfreie Aethalsäure an das Alkali gebunden	$C_{32}\ H_{62}\ O_3$.
1 At. Aethalhydrat, welches sein Wasseratom von der an das Alkali getretenen Säure aufnahm	$C_{32}\ H_{66}\ O$ + aq.

1 At. Wallrath + 1 At. Wasser = $C_{64}\ H_{128}\ O_4$ + aq.

Bei der Einwirkung einer höheren Temperatur ist die Zersetzung anders, als durch ein Alkali, nämlich:

1 At. Aethalsäurehydrat . . .	$C_{32}\ H_{64}\ O_4$
1 „ Ceten	$C_{32}\ H_{64}$
1 „ Wallrath	$C_{64}\ H_{128}\ O_4$.

Oxydationsproducte des Wallraths.

Erwärmt man Wallrath mit Salpetersäure, so tritt eine langsame Einwirkung ein, indem Dämpfe von salpetriger Säure sich entwickeln. Nach Verlauf von 3 oder 4 Tagen schwimmt der Wallrath, obschon gänzlich in seiner Beschaffenheit verändert noch auf der Oberfläche der Säure; er hat alsdann die Consistenz von Schweineschmalz und einen Geruch nach rancider Butter, der wahrscheinlich von der Bildung von Phocen- oder Buttersäure herrührt. Bei fortdauernder Einwirkung der öfter erneuerten Säure bleibt der Wallrath nach ohngefähr 10 Tagen in der heifsen Flüssigkeit aufgelöst und nach 15—20 Tagen ist die Oxydation vollendet; beim Concentriren und Erkalten der sauren Flüssigkeit setzt sich ein krystallinischer Niederschlag ab.

Dieser Niederschlag wurde auf einem Trichter mit concentrirter Salpetersäure gewaschen; die durchgelaufene Mutterlauge lieferte beim Verdampfen noch mehr von der nämlichen krystallinischen Materie und ein dickes Liquidum, aus dem sich, auf Zusatz von Wasser, ein ölartiger Körper abschied.

Die Krystalle auf dem Filter lieferten keine Spur Korksäure, wornach das Vorhandenseyn von fertig gebildeter Margarinsäure in dem Wallrath ebenfalls zweifelhaft wird; beim Auflösen in

warmem Wasser und Erkalten der concentrirten Auflösung setzte sich eine weifse krystallinische Säure ab, die das Aussehen von Stärkekörnchen hatte. Die mehrmals aus Wasser umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Säure schmolz bei 148° und sublimirte leicht in federartigen Krystallen; ihr Ammoniaksalz gab mit Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlorstrontium, schwefelsaurem Zink, Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd keine Niederschläge; basisch essigsaures Bleioxyd wurde davon weifs gefällt, der Niederschlag löste sich in einem Ueberschufs des Bleisalzes wieder auf.

0,3645 Säure gaben 0,666 Kohlensäure und 0,230 Wasser. Diefs giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	50,20
Wasserstoff	7,00
Sauerstoff	42,80
	100,00.

Das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser, weifs, am Licht wenig veränderlich.

I. 0,525 Silbersalz gaben 0,294 Silber = 60,00 pCt. Silberoxyd.

II. 0,612 gaben 0,343 Silber = 60,19 pCt. Oxyd.

I. 0,708 „ 0,582 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

II. 0,787 „ 0,6465 „ „ 0,190 „

Diefs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff . . .	22,56	—	22,60
Wasserstoff . . .	2,68	—	2,68
Sauerstoff	14,67	—	14,63
Silberoxyd . . .	60,09	—	60,09
	100,00	—	100,00.

und führt zu nachstehender Formel:

			in 100 Th.:
14 At. Kohlenstoff	1061,90	—	22,18
20 „ Wasserstoff	125,00	—	2,66
7 „ Sauerstoff	700,00	—	14,65
2 „ Silberoxyd	2903,22	—	60,51
	4790,12	—	100,00.

Diese Formel stimmt mit der der Adipinsäure überein, wie sie von Bromeis gefunden wurde, mit einer Abweichung jedoch von 2 At. Wasserstoff; da ihr ganzes Verhalten uud ihre Eigenschaften denen der Adipinsäure gleichen, so vermuthe ich, dafs es keine andere Säure ist.

Die anderen bei der Oxydation des Wallraths entstehenden Säuren habe ich, da sie nur sehr schwierig von einander zu trennen sind, nicht untersucht; eine davon bildet mit Zink- und Kupferoxyd Salze, welche in kaltem Wasser löslicher sind als in heissem; erhitzt man eine Auflösung dieser Salze, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erhalten in der Flüssigkeit wieder auflöst.

Chemische Untersuchung der Kokkelskörner (semina Cocculi ind.);

von *William Francis.*

Obgleich die Kokkelskörner schon vielen Untersuchungen unterworfen worden sind, so herrscht dennoch viel Zweifel über die Zusammensetzung, ja sogar über die Existenz mancher der darin vorkommenden Körper.

Boullay*) der sie zuerst analysirte, fand darin: fettes Oel, Talg, gelben extractiven Farbstoff, Pikrotoxin, welchem er basische Eigenschaften zuschrieb, Menispermsäure, Pflanzenfaser, Pflanzeneiweiss, und mehrere die Pflanzen gewöhnlich begleitende unorganische Salze. Sie wurden hierauf von Caseseca**) hinsichtlich der Menispermsäure untersucht, der zeigte, dafs eine solche Säure nicht darin vorhanden sey, was auch durch spätere

*) Bulletin de Pharmacie T. IV.

**) Bulletin de Pharmacie XIIe Année, Fév. 1826 p. 99.

Untersuchungen bestätigt wurde. Später machte derselbe in Gemeinschaft mit Lecanu*) die darin vorkommende fette Substanzen zum Gegenstand einer speciellen Arbeit, die ich weiter unten ausführlicher anführen werde. Oppermann**) und ganz neuerdings Regnault***) haben Analysen von Pikrotoxin bekannt gemacht.

Die ausführlichste Arbeit über diese Körner lieferten Pelletier und Couerbe†). Sie beschreiben darin zwei neue Alkaloide, das Menispermin und Paramenispermin, welche in den Schaalen vorkommen sollen, eine neue Säure, die Unterpikrotoxinsäure und ertheilen dem Pikrotoxin saure Eigenschaften. Die Art und Weise wie sie zu ihren Schlüssen gelangten scheint nicht allein nur wenige Chemiker befriedigt, sondern eher noch mehr Zweifel über die wahren Bestandtheile dieser Früchte verbreitet zu haben.

Unter diesen Umständen wurde ich von Hrn. Professor Liebig veranlafst die Kokkelskörner einer neuen Analyse zu unterwerfen, und werde ich die Resultate dieser Arbeit von Zeit zu Zeit mittheilen, sobald die Untersuchungen der verschiedenen Körper so weit gediehen sind, wie deren Bekanntmachung erfordert. In den gegenwärtigen Aufsatz will ich die in den Körnern vorkommenden fetten Substanzen abhandeln.

I. Die Fette.

Die einzige mir bekannte Arbeit über diese Bestandtheile ist die vorher angeführte von Casaseca und Lecanu. Beim Ausziehen der grobgestofsenen Körner mit kochendheissem Wasser erhielten sie eine bedeutende Menge einer fetten, von grünem Farbstoff durchdrungenen, Materie, welche Lackmus röthete,

---

*) Daselbst Janv. 1826. p. 55.

**) Mag. für Pharmacie XXXV. p. 233.

***) Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII. p. 157. und diese Ann. Bd. XXIX. S. 314.

†) Annalen der Pharmacie B. X. p. 181.

Digitized by Google

und mit starkem kochenden Alkohol behandelt eine grüngefärbte Auflösung lieferte, welche sauer reagirte, und aus welcher sich beim Erkalten Flocken eines neutralen Fettes von weisser Farbe absetzten. Wurde diese alkoholische Lösung eingedampft, so erhielten sie eine fette Substanz, die, zwischen Löschpapier gepresst, eine beinahe farblose, zusammenhängende perlmutterglänzende Masse darstellte, die sich in kochendem Alkohol leicht, in kaltem aber nur spärlich löste, und bei 59° schmolz. Wegen dieser Eigenschaften hielten sie die Verfasser für Margarinsäure.

Die in das Löschpapier eingezogene Masse wurde mit Alkohol extrahirt, der verdampft eine stark grüngefärbte ölige Substanz zurückliefs, die Casaseca und Lecanu für Oelsäure erkannten. Sie schliefsen daher aus ihrer Untersuchung, dafs Margarin- und Oleinsäure im freien Zustande in den Kokkelskörnern vorkommen, aufserdem aber auch noch eine, wahrscheinlich dem Stearin analoge, neutrale Fettart.

Aus den im Folgenden mitzutheilenden Versuchen wird aber hervorgehen, dafs diese, allerdings in grofser Menge frei in den Körnern vorkommende, Säure keine Margarinsäure sey, sondern eine neue der letzteren in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahestehende, in ihren Eigenschaften aber sehr verschiedene; ferner dafs diese Säure auch an Glyceryloxyd gebunden vorkomme und so das neutrale Fett Casasecas und Lecanu's constituire. Für diese Säure nun schlage ich den Namen *Stearophansäure* vor (von στεαρος und φαινομαι) und zwar wegen ihres ausgezeichneten Glanzes im krystallisirten Zustande, so wie für das Fett *Stearophanin*.

Wenn man die grobgestofsenen Körner mit gewöhnlichem Spiritus kochend digerirt, und den Auszug durch Abdestilliren des Alkohols concentrirt, so erhält man beim Erkalten einen auf der Oberfläche schwimmenden Kuchen von einer tief grün gefärbten schmierigen fetten Materie. Unterwirft man die von der äufseren Schaale befreiten Kerne einer gleichen Behandlung, so

Digitized by Google

erhält man dieselbe fette Masse, nur mit dem Unterschiede, dafs sie nicht grün, sondern gelblich gefärbt ist, woraus hervorgeht, dafs der grüne Farbstoff nur in den äufseren Schaalen enthalten ist. Die fette Masse wurde von dem übrigen Auszug getrennt und mehrmals mit destillirtem Wasser ausgekocht, um alles Pikrotoxin und sonst lösliche Substanzen zu entfernen. Sie reagirte sauer und liefs sich sehr leicht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge verseifen. Die Seife, welche mit Kochsalz abgeschieden wurde, ist hart, grün gefärbt und giebt durch Säuren zersetzt eine grüne, beim Erkalten fest werdende Masse. In schwachem kochendem Alkohol löst sie sich sehr leicht, beim Erkalten krystallisirt ein Theil, der aber noch gelblich ist, heraus, während die überstehende Flüssigkeit grün bleibt. Die so gewonnene feste Säure konnte nicht durch 10 — 12maliges Umkrystallisiren weiss erhalten werden, sie behielt immer eine gelbliche Farbe, welche besonders beim Schmelzen derselben hervortrat. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit lieferte beim Verdampfen eine dunkelgrün gefärbte, sauerreagirende, ölige Flüssigkeit, welche nicht frei vom Farbstoff und der festen Säure erhalten werden konnte.

Wenn man die Körner, nachdem durch 3 — 4maliges Behandeln mit Alkohol alles Pikrotoxin und Farbstoff entfernt worden ist, jetzt mit Aether warm auszieht, und die abfiltrirte ätherische Lösung in die Kälte stellt, so krystallisirt ein blendend weifses Fett in baumartigen Anhäufungen langsam heraus. Schon durch seine schöne Krystallisationsform unterschied es sich von allen andern bekannten Fettarten. Durch Abdestiliren des Aethers wird noch viel mehr gewonnen. Durch ein- oder zweimaliges Auflösen in absolutem kochendem Alkohol, welcher nur wenig davon aufnimmt, das beim Erkalten sich in Körnern und Flocken abscheidet, wurde es vollkommen rein, von matter weisser Farbe und constantem Schmelzpunkt erhalten.

Stearophansäure. — Das auf diese Weise rein dargestellte

Digitized by

Fett wurde mit Kalilauge verseift, bis es einen vollkommen klaren Seifenleim bildete, und darauf mit Kochsalz behandelt, die feste Seife in vielem Wasser aufgelöst und durch Salzsäure abgeschieden. Es sammelt sich auf der Oberfläche als ein farbloses Oel, das bald zu einer weifsen krystallinischen Masse gesteht. Hierauf wurde es so lang mit destillirtem Wasser gekocht, bis alle Salzsäure entfernt war, und dann in schwachem warmem Weingeist aufgelöst und warm filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Säure heraus in kleinen Nadeln, welche getrocknet an der Luft oder durch Pressen zwischen Löschpapier starken Perlmutterglanz besitzen. Ihr Schmelzpunkt ist constant bei 68° C., beim Erkalten krystallisirt sie in sternförmigen Gruppen, dem Wavellit sehr ähnelnd, von glänzend weifser Farbe. Sie läfst sich sehr leicht zu einem feinen Pulver reiben; ist in schwachem warmem Weingeist sehr löslich und scheidet sich fast gänzlich aus beim Erkalten desselben; die Auflösung reagirt stark sauer.

Die so erhaltene Säure ist das Hydrat. die wasserfreie besitzt nach der Analyse ihrer Verbindungen folgende Zusammensetzung:

		in 100 Th. berechnet.
35 At. Kohlenstoff*) . .	2654,89	— 78,57
68 „ Wasserstoff . . .	424,30	— 12,55
3 „ Sauerstoff	300,00	— 8,88
	3379,19	— 100,00.

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, und auch frei in den Kernen vorkommt, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden:

I. 0,275 Grm. Säurehydrat gaben 0,757 Kohlensäure und 0,312 Wasser.

---

*) Atomgewicht = 75,854.

Digitized by Google

II. 0,294 Grm. Säurehydrat gaben 0,8054 Kohlensäure und 0,337 Wasser.

III. 0,224 Grm. Säurehydrat gaben 0,613 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

IV. 0,331 Grm. Säurehydrat gaben 0,913 Kohlensäure und 0,357 Wasser.

V. 0,242 Grm. Säurehydrat gaben 0,667 Kohlensäure und 0,272 Wasser.

Bei Nro. I. wurde chromsaures Bleioxyd zur Verbrennung angewandt, bei den übrigen Kupferoxyd. Nro. V. ist eine Analyse von dem Säurehydrat, wie es sich frei in den Kernen vorfindet, es war noch etwas gelbgefärbt, sonst aber schön krystallisirt und hatte denselben Schmelzpunkt.

In 100 Theilen giebt diefs:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff . .	75,71	75,32	75,24	75,84	75,79
Wasserstoff . .	12,60	12,73	12,50	11,98	12,49
Sauerstoff . .	11,69	11,95	12,26	12,18	11,72
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

		in 100 Th. berechnet.
35 At. Kohlenstoff	2654,89	= 76,04
70 „ Wasserstoff	436,78	— 12,51
4 „ Sauerstoff	400,00	— 11,75
	3491,67	— 100,00.

Die Säure enthält hiernach im Hydratzustande ein Atom Wasser, das in den Salzen durch ein Aquivalent Basis vertreten wird.

Stearophansaures Natron. — Dieses Salz wurde erhalten durch Digestion der reinen Säure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron. Beim Erwärmen wird die Kohlensäure unter starkem Aufbrausen ausgetrieben und es bildet sich eine ganz klare Auflösung, welche im Wasserbade zur Trocknifs ab-

gedampft wurde. Das fein gepulverte Gemenge wurde mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen, welcher das überschüssigen kohlensaure Natron zurückläfst: man erhält eine vollkommen klare Lösung, welche aber bald zu einer Gelatine gesteht. Diese auf ein Filtrum gebracht und an der Luft oder zwischen Löschpapier getrocknet, läfst ein krystallinischen Gewebe zurück, welches aus langen Prismen von sehr starkem Perlmutterglanz gebildet ist.

Das Salz, mit wenig Wasser behandelt, bildet eine steife Gallerte, durch viel Wasser wird es zersetzt in ein saures krystallinischen Salz, welches sich schwer zu Boden setzt und der Flüssigkeit ein trübes Aussehen ertheilt.

Mehrere stearophansaure Verbindungen lassen sich daraus durch doppelte Zersetzung darstellen.

Stearophansaures Silberoxyd. — Wurde bereitet durch Zersetzung einer schwach alkoholischen Lösung des vorhergehenden Salzes mit einer vollkommen neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist höchst voluminös, setzt sich aber bald ab. Die weifse Farbe, die es anfangs besitzt, ist nur von kurzer Dauer, es bekommt einen leichten Stich ins Purpur. Gut ausgewaschen und getrocknet scheint es dem Licht ausgesetzt werden zu können, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. In Ammoniak löst es sich sehr leicht auf.

Von dem bei 100° wohlgetrockneten Salze gaben:

I. 1,134 Grm. 0,317 metallisches Silber, entsprechend 0,3404 Silberoxyd.

II. 0,379 Grm. 0,105 metallisches Silber, entsprechend 0,1127 Silberoxyd.

Auf 100 Theile giebt diefs:

		berechnet	gefunden	
1 At. Silberoxyd	1451,61	30,05	30,01	29,73
1 „ Säure	3379,19	69,95	69,99	70,27
	4830,80	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

I. 0,543 Grm. Silbersalz 1,0695 Kohlensäure und 0,433 Wasser.

II. 0,4925 Grm. Silbersalz 0,9763 Kohlensäure und 0,393 Wasser.

III. 0,259 Grm. Silbersalz 0,259 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.		
			I.	II.	III.
35 At.	Kohlenstoff .	2654,89	54,94	54,15	54,51	
68 „	Wasserstoff .	424,30	8,78	8,83	8,86	8,79
3 „	Sauerstoff . .	300,00	6,23	7,15	6,76	
1 „	Silberoxyd . .	1451,61	30,05	29,87	29,87	
		4830,80	100,00	100,00	100,00.	

Stearophansaures Aethyloxyd. — Bildet eine feste bräunlich weifse halbdurchsichtige Masse. Es wurde erhalten durch mehrstündiges Hineinleiten von trocknem salzsaurem Gase in eine warme, vollkommen gesättigte, weingeistige Auflösung der Säure. Es scheidet sich theilweise ab auf der Oberfläche als eine leichte beinahe farblose ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten fest wird. Durch Zusatz von Wasser wird das noch Aufgelöste erhalten. Um es frei von Säure zu haben, wurde es mehrmals mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser gekocht. Es schmitzt bei 32° C., ist sehr spröde, in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen nur einen schwachen Geruch annehmend. Es schmilzt gleich auf der Zunge, Kälte erregend und schmeckt butterartig. Es ist sehr flüchtig, wird aber theilweise zersetzt bei der Destillation. Durch Kali wird es zersetzt in stearophansaures Kali und Weingeist.

Die Zusammensetzung wurde ermittelt in folgenden Elementaranalysen:

I. 0,381 Grm. Aether gaben 1,0668 Kohlensäure und 0,436 Wasser.

II. 0,247 Grm. Aether gaben 0,6925 Kohlensäure und 0,286 Wasser.

Nro. I. wurde mit Kupferoxyd, Nro. II. durch Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali gemacht, die Analyse II. ist von Hrn. Dr. Smith ausgeführt.

Auf 100 Theile berechnet giebt diefs:

	I.		II.
Kohlenstoff	77,01	—	77,09
Wasserstoff. . . .	12,69	—	12,85
Sauerstoff	10,30	—	10,06
	100,00	—	100,00.

was mit der Formel C_4 H_{10} O + C_{35} H_{68} O_3 gut stimmt, welche verlangt:

39 At. Kohlenstoff	2958,40	—	77,11
78 „ Wasserstoff	491,70	—	12,51
4 „ Sauerstoff	400,00	—	10,38
1 At. stearophans. Aethyloxyd =	3850,10	—	100,00.

Stearophanin. — Die Methode der Darstellung ist schon oben erwähnt worden; zieht man das Fett durch Pressen der Körner zwischen heifsen Platten oder durch kochendes Wasser aus, so bekommt man es immer verunreinigt mit den freien Säuren und Farbstoff, von welchen es dann schwer zu trennen ist. Behandelt man die Körner zuerst mit Alkohol, so werden alle die sonst in Aether löslichen Substanzen entfernt und es bleibt nur das Fett, um vom letzteren Lösungsmittel aufgenommen zu werden. In warmem Aether ist es sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in dendritischen Krystallgruppen aus. Aus Alkohol, welcher nur sehr wenig davon aufnimmt, krystallisirt es nicht, sondern scheidet sich beim Erkalten als ein weisses Pulver ab. Vollkommen rein schmilzt es bei 35° — 36°, krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern schrumpft zusammen,

eine rauhe wellenförmige Oberfläche darbietend. Es läfst sich nicht zu einem Pulver reiben und ähnelt sehr dem Wachs. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es schwer und langsam verseift, augenblicklich aber, wenn es mit Kalihydrat und wenig Wasser zusammen geschmolzen wird. Es giebt dann mit Wasser gekocht, einen klaren Seifenleim, aus welchem Säuren die Stearophansäure abscheiden.

Der trockenen Destillation unterworfen lieferte es Akrolein, einen fetten, festen, sauren Körper und ein flüssiges Produkt, aber keine Fettsäure; es enthält also Glycerin und war frei von Olein. Es mufs ziemlich lang im Wasserbade gehalten werden, um es von anhängendem Alkohol zu befreien.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

I. 0,329 Grm. Stearophanin 0,919 Kohlensäure und 0,361 Wasser.

II. 0,231 Grm. Stearophanin 0,645 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

III. 0,213 Grm. Stearophanin 0,236 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet entspricht diefs:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	76,81	— 76,69	
Wasserstoff . . .	12,19	— 12,36	— 12,30
Sauerstoff	11,10	— 10,95.	

Was mit der Formel C_{38} H_{72} O_4 sehr nahe übereinstimmt

		in 100 Th. berechnet.
38 At. Kohlenstoff	2882,45	— 77,24
72 „ Wasserstoff	449,25	— 12,04
4 „ Sauerstoff	400,00	— 10,72
	3731,70	— 100,00.

Man mufs auch hier für die Zusammensetzung des Glycerins die Formel zu Grunde legen, welche Stenhouse bei Gelegenheit seiner Arbeit über Palmitin vorgeschlagen hat, und welche auch von Marsson, für das in Verbindung mit Laurostea-

rinsäure in den Lorbeeren vorkommende, angenommen ist: nämlich ein halbes Atom wasserfreies Glycerin minus 3 Atom Wasser = C_3 H_4 O. Hiernach also würde das Stearophanin bestehen:

1 At. Stearophansäure	=	C_{35}	H_{68}	O_3
1 » Glycerin	=	C_3	H_4	O
1 At. Stearophanin	=	C_{38}	H_{72}	O_4.

Wie ähnlich nun die Zusammensetzung der Stearophansäure mit der der Margarinsäure seyn mag, kann doch kein Zweifel herrschen über ihre Verschiedenheit. Die Margarinsäure schmilzt bei 60° C, das margarinsaure Aethyloxyd bei 22°, dagegen die Stearophansäure bei 68° und ihr Aether bei 32°. Aber mehr wird dies bewiesen durch die prächtige Krystallisation der Säure und ihres Natronsalzes: verglichen mit den Fettpräparaten in der ausgezeichneten Sammlung des hiesigen Labaratoriums übertrafen sie alle an Glanz und Schönheit, und durch die bei dem Natronsalz vollkommen begränzte Form der Krystalle.

Wie im Anfange erwähnt, kommt sie frei in den Körnern vor, aber nur in geringer Menge, das meiste besteht aus der öligen Säure: wahrscheinlich variirt die Menge, wie diefs der Fall ist bei der Palmitinsäure, je nach der Zeit, in welcher die Körner aufbewahrt worden sind. Im Ganzen mögen wohl die fetten Substanzen 18 pCt. der Körner betragen, wovon ungefähr 4 pCt. auf das feste Fett kommen werden. Wittstock erhielt durch Auspressen der Körner 11,2 pCt. Oel.

Von der öligen Masse wurde ein Theil der trockenen Destillation unterworfen und die Produkte mit Wasser gekocht; beim Erkalten schied sich Fettsäure in schön perlmutterglänzenden Nadeln aus, und zu gleicher Zeit eine andere feste fette Säure, welche oben schwamm, wahrscheinlich Margarinsäure. Durch diesen Versuch wurde also bewiesen, dafs das ölige Fett und die Säure, welche in den Kokkelskörnern vorkommen, Olein und

und Oelsäure seyen, da nach Redtenbacher diese allein bei der trocknen Destillation Fettsäure geben.

Der grüne Farbstoff, welcher den Schalen eigen ist, konnte nicht isolirt werden.

Untersuchungen über den Harn;

von Dr. *Scharling* in Kopenhagen.

(Aus einem Briefe an W.)

Als dem hier zunächst der Betrachtung vorliegenden Bestandtheil des menschlichen Harns, will ich von dem harzähnlichen Stoffe sprechen, auf den Berzelius zu seiner Zeit aufmerksam gemacht hat. Diesen Stoff, der ohne Zweifel eine wichtige Rolle mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Harns spielt, habe ich mir vorläufig *Omichmyloxyd* zu nennen erlaubt, unter der Voraussetzung, dafs einmal später sein Radical ausgeschieden werden wird. Omichmyl habe ich nach dem griechischen Worte „*ομιχμα*“ Harn, gebildet.

Um mich gegen die Veränderungen, welche der Harn beim Eindampfen erleidet, sicher zu stellen, habe ich denselben durch Frost concentrirt. Da das Wasser im Harn der Bestandtheil ist, welcher am leichtesten gefriert, so schlagen sich beim Gefrieren alle aufgelösten Theile nach und nach auf den Boden des Gefässes nieder, so dafs man mit Leichtigkeit die ungefärbten Eiskrystalle fortschaffen kann. Wenn die Eiskrystalle selbst recht kenntlich gefärbt werden, mufs man mit dem Gefrieren innehalten, da gerade die Farbe, wenigstens zum Theil, vom Omichmyloxyd und dessen Verbindungen herzurühren scheint. — Bei künstlicher Kälte hält es schwer, die Flüssigkeit von oben niederwärts gefrieren zu machen, und doch ist dies hier nothwen-

Digitized by

dig, da man sich im entgegensetzten Falle genöthigt sieht, das Flüssige wegzugiefsen, und dagegen die Eiskrystalle zu behandeln, die in ihren Zwischenräumen den gröfsten Theil der festen Bestandtheile des Harns aufnehmen. Hierbei erhält man aber immer weniger concentrirten Harn.

Mischt man den concentrirten Harn mit einer gleich grofsen Menge Aethers, und läfst ihn unter häufigem Schütteln 24—28 Stunden stehen, so wird ein Theil des Omichmyloxyds, zugleich mit etwas Harnstoff und verschiedenen nicht näher bestimmten Stoffen, ausgezogen. Die Behandlung mit Aether wird einige Mal wiederholt, der Aether abdestillirt und der Rückstand erst mit kaltem, später mit warmem Wasser ausgewaschen. Hierdurch wird der Harnstoff, so wie die meisten in Wasser löslichen fremden Stoffe fortgeschafft, während das in Wasser schwerlösliche Omichmyloxyd zurückbleibt. Um die, dem Omichmyloxyde noch anhängenden Ammoniaksalze zu zersetzen, löst man dasselbe in kaustischem Kali auf, erwärmt die Auflösung bis zum Kochen und fällt später mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei scheidet das Omichmyloxyd sich in braunen Flocken aus. Diese werden auf ein Filtrum gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und in Aether aufgelöst; die Auflösung wird filtrirt und abgedampft, nachdem man ein wenig reines Wasser beigemischt hat. Das auf diese Weise ausgeschiedene Omichmyloyd schmilzt in kochendem Wasser zu einem bräunlich gelben Oele, das beim Abkühlen zu einem Harze erstarrt. Es ist in Aether, Weingeist, Ammoniakwasser, verdünntem kaustischen und kohlensauren Kali und Natron löslich. Die Auflösung in Weingeist reagirt sauer. In trockenem Zustande riecht das Omichmyloxyd stark nach Castoreum; wird es aber mit Wasser gekocht, so bemerkt man einen schwach urinösen Geruch; vermischt man die ätherische Auflösung desselben mit einer sehr geringen Menge Terpentinöl, so erhält die Mischung, nach Verdampfung des Aethers, einen süfslichen, aromatischen Geruch, dem ungefähr ähnlich, den der

Harn erhält, wenn man Terpentin- oder Wachholderbeerenöl eingenommen hat.

Erwärmt man das, mit Wasser angefeuchtete, Omichmyloxyd so stark, dafs eine Zersetzung einzutreten anfängt, so entsteht ein starker, durchdringender Geruch nach altem Harn, wie man denselben bisweilen beim Gebrauche alter, geborstener Gefäfse, worin Harn gestanden, bemerkt.

Stärker erhitzt, geräth die Masse in Brand, und brennt mit weifser, starkleuchtender Flamme. Geglüht, hinterläfst es nur eine sehr schwache Spur von Asche. Kocht man es mit Königswasser, so bildet sich ein gelbes, halbflüssiges Harz (Chloromichmylharz). Da ich vermuthete, dafs die Benzoësäure, die ich einige Mal bei der Destillation des Harns mit Salpetersäure erhalten hatte*), zunächst von der Einwirkung der Salpetersäure auf das Omichmyloxyd herrührte, unterwarf ich einen Theil des durch Aether ausgezogenen Omichmyloxyd's, das noch ein wenig Harnstoff enthielt, einer Destillation mit chlorhaltigem Scheidewasser. Hier erhielt ich erst etwas von dem grünlich gelben Oele, welches später näher betrachtet werden soll, dann etwas Salpetersäure und Wasser. Die Destillation gieng ziemlich ruhig vor sich, bis gegen das Ende, wo sich ein sehr lebhaftes Aufbrausen in der Retorte zeigte; dieses Aufbrausen wurde von der Bildung gelber, ölartiger Tropfen begleitet, denen ähnlich, welche man bei der Destillation des Harns mit Salpetersäure im Rückstande erhält. Ich fuhr mit der Erwärmung noch eine Zeitlang fort, bis plötzlich in der Retorte eine heftige Reaction eintrat. Sowohl Retorte als Vorlage wurden mit einem gelben Schaum angefüllt; es entwickelte sich ein starker, weifser, mit Salpetergas gemischter Dampf, und in der Retorte fand sich beim Erkalten eine sehr poröse, harzige Kohle.

Die in der Vorlage befindliche Masse hinterliefs, nachdem

---

*) Siehe Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XLI. S. 51.

sie mit Wasser gekocht war, ein wenig gelbes Harz (Chlor-omichmylharz); beim Abkühlen der wässrigen Auflösung, schieden sich einige blättrige Krystalle aus, die in Weingeist leicht löslich, flüchtig waren, und nachdem sie mit Ammoniak gesättigt, in einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid einen rothen Niederschlag hervorbrachten. Obgleich es hierdurch wohl nicht streng bewiesen ist, dafs diese Säure Benzoësäure ist, so sprechen diese Verhältnisse doch etwas dafür, und es scheint glaublich, dafs die Benzoësäure, die ich früher unter ähnlichen Umständen vom Harn erhalten, ebenfalls vorzugsweise durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Omichmyloxyd gebildet wurde.

Bis jetzt hat mich die allzugeringe Menge Omichmyloxyds, welche ich zu meiner Disposition gehabt habe, daran verhindert, Versuche über die elementare Zusammensetzung desselben anzustellen; dagegen will ich mir jetzt erlauben, die Resultate meiner Analysen über die chlorhaltige Säure, welche man bei der Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs*) erhält, mitzutheilen. Diese Säure, welche in reinem Zustande, nicht wie ich früher unrichtig angenommen, Stickstoff enthält, bildet mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Silberoxyd und Bleioxyd leichtlösliche Salze. Ihre Atomzahl ist nach Einer Analyse 1855, und nach einer andern 1874. Bei der Berechnung über ihre Zusammensetzung habe ich die von Liebig und Redtenbacher angegebene Atomzahl für den Kohlenstoff benutzt.

Die procentische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure ist: 53,65 Kohlenstoff, 3,36 Wasserstoff, 22,53 Chlor und 20,44 Sauerstoff, welches der Formel C_{14} H_{10} Cl_2 O_4 oder $=$ C_{14} H_8 Cl_2 O_3 $+$ H_2O entspricht.

Die procentische Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist 57,19 Kohlenstoff, 2,78 Wasserstoff, 24,08 Chlor und 15,95 Sauerstoff, welches der Formel C_{14} H_8 Cl_2 O_3 entspricht.

---

*) Ebendaselbst S. 51.

Bis weiter habe ich diese Säure *Chloromichmylsäure* genannt.

Gleichzeitig mit dieser Säure wird ein grüngelber, ölartiger Körper gebildet, den ich Nitro-Chloromichmyl genannt habe. Dieser Körper hat einen höchst durchdringenden, thränenerregenden Geruch, ist leicht in Weingeist löslich, erleidet dabei aber eine Zersetzung, unter Bildung von Salpeteräther; er ist in Wasser schwerlöslich und hat ein specifisches Gewicht von etwas über 1,5; ich habe ihn nämlich noch nicht völlig wasserfrei gehabt. Mit Wasser gekocht, bildet sich nach und nach Chloromichmylsäure und Salzsäure. Beim Stehen mit Schwefelsäure wird es zum Theil zersetzt, und es bleibt ein, bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper zurück, der mehr oder weniger Chloromichmylsäure enthält. In Schwefelsäure aufgelöst und einer Destillation unterworfen, erhält man Wasser, Salzsäure, ein wenig Chloromichmylsäure und einen besondern ölartigen Körper, Chloromichmyl. Letztgenannten Stoff erhält man auch bei der Behandlung des Nitro-Chloromichmyls mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron.

Bei einer einzelnen Bestimmung über das Verhältnifs zwischen der Menge des Kohlenstoffs und des Chlors im Nitro-Chloromichmyl, zeigte es sich, dafs letzteres doppelt so viel Chlor enthält, als die Chloromichmylsäure. Hiernach kann die Zusammensetzung desselben als $C_{14}\ H_8\ Cl_4\ O_2 + N_2\ O_5$ gedacht werden.

Wird das Nitro-Chloromichmyl mit kaustischen Basen gesättigt, so bilden sich schöne orangenfarbige Salze, die Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbestoff enthalten.

Das obengenannte Chloromichmyl verhält sich als ein indifferenter Körper; von ölartiger Form, ist er in Weingeist leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich, oder richtiger sehr schwer auflöslich. Von kohlensauren oder kaustischen Alkalien gekocht, wird es nur äufserst langsam zersetzt; dagegen geht

Digitized by

die Zersetzung leicht vor sich, wenn man dasselbe, in der Absicht, es zu trocknen, in einer offnen Schale erwärmt, indem sich hierbei Salzsäure entwickelt und ein harzartiger Körper gebildet wird, den ich Chloromichmylharz genannt habe. Durch dieses Verhältnifs, in Verbindung mit der Erfahrung, dafs das Chloromichmylharz bei der Destillation mit Königswasser Chloromichmylsäure und Nitro-Chloromichmyl giebt, scheint es leicht zu seyn, das successive Entstehen dieser Producte bei der Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs zu erklären. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlormetalle im Harne, wird nämlich Chlor frei, welches in Verbindung mit einem der Stickstoffoxyde und den harzartigen Theilen des Harns, das Nitro-Chloromichmyl bildet; dieser Stoff destillirt, als der flüchtigste, zuerst über, wird aber durch die mitgerissenen Wasserdämpfe so zersetzt, dafs Chloromichmylsäure und Salzsäure gebildet werden. Wird die Destillation fortgesetzt, so entstehen in der Retorte nach und nach kleine Tropfen von Chloromichmylharz, das ohne Zweifel dadurch entsteht, dafs bei der fortgesetzten Destillation mehr und mehr Salzsäure fortgeht. Setzt man die Destillation zu lange fort, so wird auch das Chloromichmylharz zersetzt und man erhält in der Retorte eine kohlige Masse, ähnlich der, die bei der Erhitzung des Chloromichmyloxyds entsteht, und in der Vorlage findet sich unter andern Benzoësäure.

Die braungelbe, harzartige Masse, die ich Chloromichmylharz genannt habe, ist aus mehreren Stoffen zusammengesetzt, die für sich darzustellen, mir noch nicht gelungen ist.

Bei einer Vergleichung der Zusammensetzung der wasserhältigen Chloromichmylsäure mit der Chlorsalicylsäure findet man, dafs diese beiden Körper isomerisch sind, und in beiden wird das Chlor so stark gebunden, dafs dieses nicht geradezu durch salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen werden kann. Vergleicht man dagegen die Chloromichmylsäure mit der Benzoësäure, so sind

Digitized by Google

2 Atome Wasserstoff verschwunden, während 2 Atome Chlor aufgenommen sind. Da nun das Chlorbenzoyl in Wasser gebracht, geradezu zersetzt wird, so habe ich versucht, eine ähnliche Verbindung von der Benzoësäure darzustellen, indem ich dieselbe mit Königswasser destillirte. Die hierdurch erhaltene Säure hat gleiches Sättigungsvermögen, wie die Chloromichmylsäure und enthält eine gleiche Menge Chlors.

Weiter bin ich bis jetzt nicht gekommen, ausgenommen, dafs ich von Pferdeharn eine ähnliche chlorhaltige Säure und etwas Nitro-Chloromichmyl, so wie Chloromichmylharz dargestellt; jetzt arbeite ich aber daran, die Salze dieser Säuren darzustellen.

Bei näherer Betrachtung der hier behandelten Stoffe und den verschiedenen Verbindungen, welche in letzterer Zeit von Benzoyl, Cinnamyl, Spiroyl und Salicyl hervorgebracht worden, scheint es mir, dafs man guten Grund zu der Vermuthung hat, die Natur bilde vorzugsweise in den Pflanzen ein Radikal, das unter verschiedenen Umständen sich auf verschiedene Weise ausbilde, z. B. in den wärmeren Ländern zu Benzoyl- und Cinnamyl-Verbindungen; in den nördlicheren Gegenden besonders zu Spiroyl- und Salicyl-Verbindungen, und im thierischen Leben zu Omichmyl.

Ihre Vermuthung, dafs die Benzoësäure bei der Verdauung zu Hippursäure verwandelt werde*); Berzelius Entdeckung, dafs sich Chlorophyll in der Galle findet und Liebigs letzte Arbeiten „über die dem Pflanzenreiche entnommenen Nahrungsmittel der Thiere," haben mir Muth eingeflöfst, diese Hypothese aufzustellen, deren Richtigkeit ich theils durch Andrer, theils durch eigne Arbeiten mit der Zeit einmal bekräftigt zu sehen hoffe.

*) Berzelius Lehrb. IX. p. 465. Note. Tiedemann's Zeitschrift f. Physiol. I. p. 142.

Verdünnte Salzsäure als Mittel zur Untersuchung, ob Reismehl oder westindischer Salep mit Kartoffelstärke gemischt sind;

von *Demselben.*

Es ist bekannt, dafs sowohl das im Handel vorkommende Reismehl, als auch der westindische Salep bisweilen mit Kartoffelstärke vermengt sind. Da ich ersucht worden war, Proben von Reismehl und Salep zu untersuchen, probirte ich verschiedene der früher zur Untersuchung angegebenen Mittel. Vermittelst passender Mikroskope kann man es z. B. durch einige Uebung dahin bringen, sehr kleine Quantitäten Kartoffelstärke im Reismehl entdecken zu können, wenn jede Sorte Mehl für sich gemahlen, und sie nachher gemengt sind. Sind sie dagegen zusammengemahlen, so bemerkt man nicht mehr den eigenthümlichen Glanz, welchen die einzelnen Körner der Kartoffelstärke besitzen, und die mikroskopische Untersuchung ist alsdann unzulänglich. — Ein besseres Resultat erhielt ich bei Anwendung von verdünnter Salzsäure. Wird nämlich Reismehl oder Kartoffelstärke mit concentrirter Salzsäure angerührt, ungefähr 1 Theil Mehl auf 1½ bis 2 Theile Säure, so bildet jede der Massen fast augenblicklich einen zähen Schleim. Der Schleim der Kartoffelstärke ist beinahe durchsichtig; der des Reismehles dagegen unklar. Beide Massen stofsen einen Geruch von Ameisensäure aus. Wendet man eine Mischung von Salzsäure und Wasser an, so greift diese Mischung die Mehlsorten höchst ungleich an. Die Kartoffelstärke bildet nach sehr kurzer Zeit, einen so zähen Schleim, dafs der Pistill, der zum Anrühren der Mischung gebraucht wurde, so fest an dem Mörser klebt, dafs man mit demselben letzteren von Tische aufheben kann; dagegen nimmt das Reismehl erst nach 25—30 Minuten eine ähnliche Zähigkeit an. Die Feinheit des Mehles hat wohl einigen Einflufs

auf die gröfsere oder geringere Schnelligkeit, mit welcher das Reismehl einen Schleim bildet; doch gilt das oben Angeführte von Reismehl, das ich durch Beuteln zu einer, der Kartoffelstärke ähnlichen Feinheit gebracht hatte, welche letztere weit gröfser ist, als das im Handel vorkommende Reismehl besitzt. Als ich mich hiervon überzeugt hatte, stellte ich eine ganze Reihe Versuche über verschiedene Mischungen von Reismehl und Kartoffelstärke an, wodurch ich zu folgendem Resultate gelangte: dafs man, selbst wenn das Reismehl nur 4—6 pCt. Kartoffelstärke enthält, dieses vermittelst verdünnter Salzsäure auf folgende Weise erkennen kann:

Man wägt 2 gleich grofse Proben z. B. 1 Quentchen reinen Reismehls und Kartoffelmehls ab, schüttet jede dieser Portionen in einen kleinen porzellanen Mörser, und giefst dann unter beständigem Umrühren, doppelt so viel einer Mischung gleicher Theile gewöhnlicher Salzsäure und Wasser hinzu. 2 bis 3 Minuten, nachdem man mit dem Umrühren aufgehört hat, welches nur so lange fortgesetzt wird, als nöthig ist, um Mehl und Säure vollständig zu mischen, so wird die Probe des reinen Kartoffelmehls schon eine so steife Gallerte seyn, dafs die Masse beim Aufziehen des Pistills nicht mehr zusammenfliefst. In der Probe des reinen Reismehls trifft ein ähnlicher Zustand erst nach 20—25 Minuten ein, bisweilen auch bedeutend später, welches von der Feinheit des Mehles abhängig ist; nie aber tritt jener Zustand in den ersten 15 Minuten ein, wenn man keine allzustarke Säure anwendet. Wenn das Reismehl dagegen 20—25 pCt. Kartoffelstärke enthält, wird man häufig schon nach 40—50 Sekunden die Probe zu einer festen Gallerte verändert finden, wenn die Säure eine Stärke von 13½° B. hatte.

Da es indessen bei allen Proben, die von in Versuchen ungeübten Leuten angewandt werden sollen, darauf ankommt, sie so leicht als möglich, aber doch hinlänglich sicher zu machen, so untersuchte ich verschiedene Mischungen von Salzsäure und

Digitized by Google

Wasser, um mich davon zu überzeugen, ob es nothwendig sey, Säure von *bestimmter Stärke* anzuwenden. Anstatt die Stärke dieser Mischungen vermittelst des specifischen Gewichts zu bestimmen — zu dessen Anwendung im täglichen Leben man die Leute immer nur mit Schwierigkeit bringt — untersuchte ich sie nach der Zeit, welche erfordert wurde, um reine Kartoffelstärke in einen passenden Schleim zu verwandeln. Ist die saure Mischung so stark, dafs die Stärke gleich einen klaren Schleim bildet, sobald erstere mit dem Mehle in Berührung kommt, so mufs sie mit etwas Wasser verdünnt werden; braucht die Mischung dagegen mehr als 2 Minuten, um mit der Stärke einen Schleim zu bilden, so ist sie schwächer, als es, um ein einigermafsen schnelles Resultat zu erhalten, wünschenswerth ist. Die oben angeführte Mischung gleicher Theile gelber, rauchender Salzsäure, wie sie im Handel vorkommt, und Wasser (13½° B.) fand ich sehr passend.

Dafs man nicht zugleich bestimmen kann, *wie viel* Kartoffelstärke hinzugesetzt ist, könnte im ersten Augenblick als ein wesentlicher Mangel dieser Probe angesehen werden; indefs wird eine solche Bestimmung weit seltener verlangt, und in solchen Fällen wird es ziemlich leicht seyn, das ungefähre Verhältnifs zu finden, indem man eine Anzahl Proben reines Reismehl abwägt und diesen verschiedene Quantitäten Stärke beimengt. Bemerkt man darauf die Zeit, welche verfliefst, ehe diese oder jene Probe Reismehl den genannten Schleim bildet, so wird man nachher leicht finden, welche jener Mischungen, die man selbst bereitet, am nächsten eine ähnliche Zeit erfordert. Bei dieser Klasse von Versuchen schadet es nicht, dafs die Säure etwas schwächer ist, als die früher angeführte, denn man wird alsdann im Stande seyn, desto genauer die Zeit zu observiren.

Der sogenannte westindische Salep (Arrowroot) verhält sich zur Salzsäure auf gleiche Weise wie das Reismehl, wogegen Stärke von Weizenmehl der Kartoffelstärke in dieser Hinsicht

gleicht. Bekanntlich hat Marezeau früher die Salzsäure zur Entdeckung der Kartoffelstärke im Mehl vorgeschlagen, wegen des starken Geruches von Ameisensäure, welchen die Kartoffelstärke, bei der Berührung mit Salzsäure, entwickelt; da dieses Verhältnifs aber ebenfalls bei Reismehl und Salep eintritt, so kann man auf diese Weise also die Einwirkung der Salzsäure nicht benutzen.

Ueber die Ernährung der Pflanzen;

von *Th. de Saussure.*

Unter den Fragen, die der Congrès scientifique de France zur Beantwortung aufstellte, findet sich die folgende:

„Können die ternären oder quaternären organischen Substanzen, nachdem sie durch die Wurzeln der Pflanzen absorbirt worden, von letzteren assimilirt werden?“

Indem man sich darauf beschränkte, die Assimilation der ternären und quaternären Substanzen in Frage zu stellen, hat man mit Recht angenommen, dafs die Fixirung der Elemente des Wassers, und die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen hinreichend bewiesen sind.

Unter den ternären und quaternären organischen Substanzen, welche zur Ernährung der Pflanzen dienen können, mufs man den Humus und die in fruchtbarer Erde enthaltenen, in Wasser löslichen, organischen Materien als die für die Theorie der Düngung am wichtigsten betrachten; mit diesen Substanzen werde ich mich beschäftigen.

Der reine Humus ist in Wasser unlöslich, wenn ich aber von seiner Fähigkeit, zur Ernährung der Pflanzen zu dienen, spreche, so verstehe ich hierunter seine Lösung in Alkalien.

Die Zusammensetzung des Humus ist nicht beständig, der

Digitized by Google

Stickstoff kann darin fehlen, aber in seinem natürlichen Zustande, wie in dem Torfe, ist er gewöhnlich stickstoffhaltig. Man glaubt allgemein, dafs er sich in reinem Wasser bilden kann, es ist aber die Mitwirkung des Sauerstoffs oder gewisser Verbindungen, wie der schwefelsauren Salze oder der Schwefelverbindungen zu seiner Bildung erforderlich. Ich hielt mehrere Jahre hindurch Sägespäne von Tannen in luftleerem Wasser unter einem mit Quecksilber gesperrten Recipienten; die Farbe des Holzes hatte keine Veränderung darin erfahren; man weifs aber, wie leicht seine Farbe unter den gewöhnlichen Umständen verändert wird.

Die Haupteigenschaften des Humus sind seine schwarze Farbe, seine leichte Löslichkeit in kohlensauren Alkalien, die dunkle Farbe dieser Auflösungen, die Fällung des Humus durch verdünnte Salzsäure in Gestalt eines braunen, flockigen Pulvers.

Ehe man von der Assimilation des Humus durch die Pflanzen spricht, wird man bemerken, dafs die vorgelegte Frage eine Voraussetzung einschliefst, die wir einer Prüfung unterwerfen müssen. Sie setzt voraus, dafs die in dem Boden enthaltenen organischen Substanzen von den Wurzeln absorbirt werden; diese Absorption ist aber nicht bewiesen, sie wird sogar von einigen Schriftstellern, vorzüglich von Hrn. Hartig in der organischen Chemie, welche Hr. Liebig, einer der ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit, zur Stütze dieser Ansicht herausgegeben hat, förmlich geläugnet.

Man wufste indessen aus den Versuchen, die mit gefärbten Flüssigkeiten angestellt worden, um den Weg zu bestimmen, welche der Saft in den Pflanzen nimmt, dafs letzterer in den Holzgefäfsen bis in die Knospen und die Blätter steigt; aber der gröfste Theil dieser Resultate wurde an Pflanzen ohne Wurzeln, und mit Auflösungen, die nicht immer zur Ernährung der Pflanzen geeignet waren, was man nicht untersuchen wollte, erhalten.

Um zu erfahren, ob Dammerdeextract oder Humusauflösun-

gen von den Pflanzen als Nahrungsmittel absorbirt werden können, hat Herr Hartig folgende Versuche angestellt. Er nährte Bohnenpflänzchen in Proberöhrchen von 9 Millimètres Durchmesser und 81 Millimètres Höhe mit einer stark gefärbten Auflösung von humussaurem Kali. Sie waren mit 5½ Grammen dieser Flüssigkeit gefüllt; die 135 Millimètres hohen Pflanzen trieben Wurzeln; sie absorbirten in 24 Stunden oft das Doppelte ihres Gewichts von der Flüssigkeit. Man ersetzte jeden Tag die absorbirte Flüssigkeit durch destillirtes Wasser. Bei diesem Ersatz fand man nach einem Monat die Intensität der Farbe des humussauren Kalis nicht vermindert. Die Wurzeln (sagt der Verfasser) haben also das Wasser mit Ausschlufs des Humus absorbirt. Die Analyse der rückständigen Flüssigkeit zeigte eine Gewichtsverminderung des Humus von nur 1½ Milligrammen. Herr Hartig findet, dafs diese unbedeutende Gewichtsabnahme theilweise daher rührte, dafs sich ein Theil des Humus in Gestalt von Flocken auf die Würzelchen der Pflanzen abgesetzt hatte.

Dieselben Proberöhrchen, in welche man die nämlichen Pflanzen gebracht hatte, wurden sodann mit einer filtrirten Abkochung von Dammerde gefüllt. Die Flüssigkeit klärte sich nicht nach Verlauf von drei Wochen durch die Vegetation. Auch bei Anwendung des humussauren Ammoniaks oder Natrons, womit er diese Versuche machte, nahm Hr. Hartig weder eine Gewichtsabnahme der aufgelösten Materie, noch eine Entfärbung des Rückstandes nach der Absorption wahr.

Die Resultate der Versuche über das Wachsthum sind zu sehr der Veränderung unterworfen, um sie anzunehmen, ohne sie vorher einer strengen Prüfung unterworfen zu haben. Die Beschreibung der Versuche des Hrn. Hartig läfst vermuthen, dafs die Wurzeln der Pflanze, die er zu seinen Versuchen verwendete, nicht gesund waren, 1) weil, während die Stengel eine Höhe von 135 Millimètres erreichten, die Wurzeln in einer Röhre von 9 Millimètres Durchmesser und 81 Millimètres Höhe, zusam-

Digitized by

mengedrückt waren; 2) weil sie der Einwirkung der Luft ausgesetzt blieben, nachdem sie zum grofsen Theil die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit erschöpft hatten; 3) weil die schwarze Farbe ihrer Enden zeigt, dafs sie in einem Zustand von Zersetzung waren.

Ich habe diese Versuche wiederholt, indem ich ein ähnliches Verfahren beobachtete, wobei ich aber die angeführten Nachtheile vermieden habe.

*Absorption des humussauren Kalis durch Bohnen *).*

Die Wurzel der Pflanze wurde in eine Proberöhre von 22 Millimètres innerem Durchmesser und 150 Höhe gebracht, welche eine dunkelbraun gefärbte Auflösung von humussaurem Kali (humate de potasse carbonatée), oder 7 Centigr. trocknes humussaures Salz, nach der Analyse 18 Milligrammen Humus enthielt. Zur Seite der angeführten Pflanze hatte man ein gleiches Gefäfs mit einer Auflösung des humussauren Salzes gestellt, um zu beobachten, welche Veränderung dieselbe ohne Pflanze, durch Verdunstung und die Einwirkung der Luft erleiden würde.

Nach 14 Tagen hatte das ursprüngliche Gewicht der Pflanze von 11 Grammen um 6 Grammen zugenommen. Sie hatte 135 Grammen Flüssigkeit absorbirt. Die absorbirte Flüssigkeit wurde jeden Tag durch destillirtes Wasser ersetzt. Die Pflanze hatte ihre weifsen Wurzeln zu ihrer ganzen Länge getrieben; es hatte

---

*) Der Kürze wegen nenne ich humussaures Kali eine zusammengesetztere Verbindung, die das Resultat einer Verbindung des kohlensauren Kalis mit Humus ist, und welcher Pflanzensubstanzen, die durch einen niedrigen Grad von Gährung verändert sind, eingemengt sind. Das humussaure Salz wurde durch mehrere Minuten langes Kochen von gesiebter Dammerde von Meudon mit der Hälfte ihres Gewichtes doppeltkohlensaures Kali und der 40fachen Gewichtsmenge des letzteren Wasser bereitet. Die Auflösung wurde sodann mit einer hinreichenden Menge Wasser, um ein gutes Wachsthum zu unterhalten, verdünnt, eine Menge, die je nach dem Alter oder der Art der Pflanze wechselte.

sich weder auf ihr, noch in der Flüssigkeit ein Absatz gebildet. Letztere hatte eine bemerkliche Entfärbung erlitten, wie sie sie ungefähr erleidet, wenn man sie mit ihrem zweifachen Volumen Wasser verdünnt. Diese Resultate sind so schlagend, so leicht zu erhalten, dafs sie demjenigen, welcher sie zu erhalten sucht, keinen Zweifel lassen können.

Die nach dem Wachsthum der Pflanze übrig bleibende Flüssigkeit hinterliefs bei dem Abdampfen auf dem Wasserbad 2 Centigrammen humussaures Kali, welche 9 Milligrammen Humus enthielten, eine Quantität, welche der von der Pflanze absorbirten gleich seyn mag.

Absorption des humussauren Kalis durch gemeinen Knöterig (polygonum persicaria).

Ich tauchte in eine Auflösung von 430 Kubikcentimètres humussaures Kali, die Wurzeln einer Pol. pers., welche 20 Grammen wog; ihrer Eigenschaften einer Sumpfpflanze wegen ist sie viel mehr, als die Bohne, zu Untersuchungen dieser Art geeignet.

Diese 430 Kubikcentimètres Auflösung enthielten 0,73 Grammen trocknes humussaures Salz; die absorbirte Flüssigkeit wurde nicht ersetzt. Nach Verlauf von 10 Tagen war die zurückbleibende Flüssigkeit bis auf 65 Kubikcentimètres vermindert; ihre Farbe war dunkler, als die der ursprünglichen Lösung, weil die gesunden Pflanzen das Wasser in gröfserer Menge, als die darin gelösten Substanzen absorbiren.

Die Pflanze hatte $3\frac{1}{2}$ Grammen an Gewicht zugenommen. Das trockne humussaure Salz, welches sie absorbirt hatte, mufste, nach dem Gewicht des Rückstandes, 0,352 Grammen wiegen, welche 43 Milligrammen Humus, nach der Analyse der humussauren Salze vor und nach der Absorption, da die Zusammensetzung nicht constant ist, enthielten.

Digitized by Google

Absorption des Dammerdeextracts durch Polygonum persicaria).*

Ich macerirte zwei Tage lang gesiebte Heidedammerde von Meudon in der Hälfte ihres Gewichtes Regenwasser; 100 Grammen der filtrirten Flüssigkeit gaben, nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad, einen braunschwarzen, nicht sauren Extract, welcher warm 0,388 Grammen wog, ein Gewicht, welches unbestimmt ist. Diese Substanz, sowie der gröfste Theil der Extracte von Pflanzenerden, enthält keinen fertig gebilden Humus, aber ihre wässrige Lösung setzt beim Verdunsten einen Absatz, der nur eine Art Humus ist, ab; man mufs daher diese Extracte nicht für Humusauflösungen ansehen, sondern eher als Materien, welche fähig sind, Humus zu erzeugen. Diese Extracte, besonders die letzteren, sind sehr reich an Stickstoff.

12 Centigrammen dieses Extracts wurden mit 100 Grm. Wasser angerührt; die Hälfte der filtrirten Auflösung nährte zwei Pflanzen (Pol. pers.); die andere, in einem ähnlichen Gefäfs enthaltene Hälfte, erhielt keine Pflanze. Nach Verlauf von neun Tagen (während denen man die absorbirte Flüssigkeit durch Wasser ersetzte), wurden die Pflanzen in sehr gesundem Zustande, nachdem sie um 7 Centimètres länger geworden und lange

---

*) Die fruchtbare Dammerde, wovon hier die Rede ist, braust mit Säuren nicht auf; sie läfst bei der Verbrennung 0,22 erdige Substanzen und Metalloxyde, die mehreren Salzen anhängen. Sie gährt mit ein wenig Wasser befeuchtet über Quecksilber bei Abschlufs der Luft unter Entwicklung von Kohlensäure und Essigsäure, welche sich vor der Gährung nicht darin befanden, indem sie sich theilweise in eine lösliche organische Substanz verwandelt. Der erste Aufgufs dieses Extractes enthielt (wie der gröfste Theil der Dammerden) sehr gefärbten Traubenzucker, der ungefähr den vierten Theil betrug; man fand aufserdem noch viel Dextrin, eine stickstoffhaltige Substanz mit Extractabsatz, Spuren von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Ammoniak, von salzsaurem Kalk und salzsaurem Kali. Er gab 14½ pCt. Asche, welche 3 pCt. in Wasser lösliche Salze enthielt, wovon $^1/_{10}$ kohlensaures Kali; es waren phosphorsaures Kalk-Kali und andere alkalische Salze darin enthalten. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche war hauptsächlich phosphorsaurer Kalk, Metalloxyde und Kieselerde.

weifse Wurzeln getrieben hatten, herausgenommen. Die Verdunstung der Probeflüssigkeit gab einen trockenen Extract, der 39 Milligrammen wog, während der aus der Flüssigkeit, welche von der Pflanze zurückgelassen wurde, nur 33 Millig. wog.

Dieser Versuch war übrigens merkwürdig: 1) wegen der partiellen Entfärbung der Flüssigkeit, welche zum Wachsthum gedient hatte; 2) wegen der vollkommenen Durchsichtigkeit dieser Auflösung, im Vergleich zur Veränderung, welche die Probeflüssigkeit, welche sich getrübt hatte, in dieser Beziehung erlitten haben würde; 3) wegen der grofsen Menge Wasser, welches die Pflanze ausschwitzte. Es betrug manchmal in 24 Stunden nahe das drei- und einhalbfache Gewicht der Pflanze, bei einer Temperatur von nahe an 22° C.

Bei einigen meiner Versuche über die Absorption der organischen Extracte hatten die Wurzeln gelitten; in diesem Falle wurden sie schwarz, besonders an den Enden; die Lösungen wurden nicht entfärbt wenn man die aufgesaugte Flüssigkeit durch Wasser ersetzte, und das Gewicht des extractiven trocknen Rückstandes war manchmal gröfser, als das des Auszuges vor der Absorption.

Man sieht, dafs diese Operationen zwei verschiedenen Einflüssen unterworfen sind: 1) der Absorption der nährenden Substanz, 2) ihrer Ersetzung durch die organische Materie, welche von der Zersetzung der Wurzeln herstammt. Wenn die letztere Wirkung gröfser war, als die erstere, oder auch nur, wenn sie beide gleich waren, so konnte man nicht über die Menge der zur Nahrung verwendeten Stoffe urtheilen; diefs ist der Grund der Verschiedenheit der von Hrn. Hartig erhaltenen Resultate.

Nachdem ich so die Absorption des Humus durch die Wurzeln bewiesen habe, bleibt mir noch über die Assimilation desselben von der damit durchdrungenen Pflanze zu sprechen. Eines der Kennzeichen dieser Assimilation wird von der Abwesen-

Digitized by Google

heit der dem Humus eigenthümlichen Farbe in dem Innern der Pflanzen, welche eine sehr gefärbte Auflösung von humussaurem Kali eingesaugt haben, in Vergleich mit dem verschiedenen Verhalten von färbenden Materien (wie Dinte), welche nicht fähig sind die Pflanze zu nähren, hergeleitet. Letztere lassen Spuren ihres Durchganges, während die andern sich verändern und von der Pflanze theilweise assimilirt werden. Eine Bohne von 15 Zoll Höhe, deren Wurzeln in eine durch ein wenig Alaun angeschärfte, filtrirte Abkochung von Brasilienholz tauchten, konnte nicht den fünften Theil ihres Gewichts von dieser Auflösung, deren Absorption vierfünftel ihres Stengels roth färbte, einsaugen ohne zu verwelken. Knöterig, welcher in derselben Flüssigkeit sehr gut wuchs und ihre färbende Theile einsaugte, liefs keine Spur davon im Stengel wahrnehmen, während er sich durch die, sein Verwelken verursachende, Absorption verdünnter Dinte färbte. Die färbende Materie des Brasilienholzes erlitt, indem sie theilweise von dem Knöterig assimilirt wurde, eine Veränderung, wogegen sie sich nicht in der Bohne, welche sie nicht nähren konnte, zersetzte.

Niemand zweifelt, dafs das Eiweifs oder das stärkmehlartige Endospermium des Weizen sich in das sich entwickelnde Pflänzchen ergiefse, um ihm zur Nahrung zu dienen. So lange die Emulsion dieses Reservoirs nicht erschöpft ist, wird sie von Jod blau gefärbt, ist sie aber ganz oder theilweise in die Pflanze übergegangen, so ist sie verändert und der Saft des Pflänzchens giebt mit Jod nicht mehr die Gegenwart von Stärkmehl zu erkennen; es scheinen nun aber die Zersetzung der Kohlensäure und die Bindung des Wassers nicht bemerklich zur ersten Entwicklung der Pflanze beigetragen zu haben, denn ihr Gewicht hat dadurch nicht zugenommen, selbst wenn man ihr in der Rechnung den Kohlenstoff giebt, welchen sie verloren hat. Man mufs daher ihre Ernährung zum grofsen Theil der Assimilation der Bestandtheile des Mehls durch die Pflanze zuschreiben.

Digitized by Google

Es ist wahr, dafs dieses Mehl der Pflanze nicht durch die Wurzel zugeführt wird, es ist aber auch nicht zum Wachsthum des Weizen wesentlich erforderlich, denn wenn man den gröfsten Theil des Endospermiums von gekeimtem Weizen hinwegnimmt und die Wurzeln des gekeimten Saamenkorns in Dammerde bringt, so macht es im Anfang langsamere Fortschritte als das ganze Korn, sie werden jedoch in der Folge stark genug um eine gleiche Entwicklung zu zeigen und zu beweisen, dafs der durch die Wurzeln zugeführte Extract die stärkmehlartige Flüssigkeit ersetzt hat. Uebrigens spricht die Untersuchung der jungen Triebe vom Getreide in den Feldern, wo das Eiweifs häufig durch Fäulnifs oder Insekten zerstört wird, eben soviel, als die angeführten Versuche. Da die Assimilation der Elemente des Endospermiums bewiesen ist, so ist es die des Dammerdeextractes, der jenes durch Einführung durch die Wurzel ersetzen kann, ebenfalls.

Ich suchte in dem Wasser, das von mit Dammerdeextract oder humussaurem Kali genährten Pflanzen ausgeschwitzt worden war, die extractiven Stoffe auf, welche sie absorbirt hatten.

Diese farblose Ausschwitzung zeigte, wenn sie nicht durch Abdampfen sehr concentrirt war, durch eine leichte gelbe Färbung beim Verdichten, Spuren einer organischen Materie an, die nicht den zwanzigsten Theil desjenigen ausmachte, was die Pflanze absorbirt hatte. Das von diesen, mit den bereits beschriebenen Lösungen genährten, Pflanzen ausgeschwitzte Wasser enthielt im Uebrigen Ammoniak- und Kalksalze, deren Gesammtgewicht jedoch nur 3 Milligrammen auf 60 Grammen ausgeschwitzte Flüssigkeit betrug.

Die Knöterigpflanzen, welche ohne zu leiden mehrere Wochen lang in verschlossenem Gefässe, mit Hülfe des Wassers und unter Einwirkung des Tages und der Nacht, wuchsen, veränderten weder die Reinheit noch das Volumen dieser Luft; sie hatten also keinen Stickstoff daraus aufgenommen. Ich führe dieses

Resultat (das nach dem Keimen dasselbe blieb) an, um darauf aufmerksam zu machen, dafs die Aufnahme des Stickstoffs aus der Atmosphäre durchaus nicht bewiesen ist, obgleich die Elementaranalysen einiger todten Pflanzen von Hrn. Boussingault, das Gegentheil zu beweisen scheinen.

Man mufs sich in dieser Beziehung an die directe Beobachtung halten, denn die Elementaranalyse der todten Pflanzen ist selten in Uebereinstimmung mit der Physiologie der lebenden Pflanzen; diese Analyse täuscht, indem man die Veränderungen, welche während des Trocknens der grünen Pflanze Statt fanden, nicht in Betracht zog. Die Austrocknung (besonders bei Zutritt von Luft) vermindert die absolute Menge der Elemente der Pflanze, und verändert ihr Verhältnifs. Die Luft entzieht ihnen Kohlenstoff, es wird häufig Sauerstoff absorbirt, das Eiweifs schwärzt sich, der Wassergehalt wird vermindert, die Essigsäure des Saftes verflüchtigt. Wâhrend dem langen Wachsthum der dieser Untersuchung unterworfenen Pflanzen, sterben einige ihrer Theile ab, gähren und können alsdann Stickstoff binden. Diese Veränderungen sind der Natur der Pflanze untergeordnet und wahrscheinlich unmöglich genau zu bestimmen.

Indem Hr. Liebig behauptet, dafs die Ernährung der Pflanzen in dem fruchtbarsten Boden nur durch Zersetzung der Kohlensäure, durch Bindung der Elemente des Wassers und die Absorption der Salze Statt findet, stützt er seine Lehre auf die Unzulänglichkeit der löslichen organischen Materien, welche in dem Boden, wo die Ernährung Statt findet, enthalten sind. Ehe wir die Thatsachen, welche er bei dieser Gelegenheit anführt, untersuchen, müssen wir anerkennen, dafs die Pflanze ihre organische Substanz, ohne andere Nahrungsmittel als Wasser und atmosphärische Luft, vermehren kann; wir werden aber zugleich finden, dafs die durch diese Art von Ernährung hervorgebrachten Pflanzen beinahe keinen Werth in der Agrikultur haben.

Die für die entgegengesetzte Ansicht angeführten Resul-

tate waren schon in andern Formen bekannt, und waren wegen Mangel an Genauigkeit verworfen worden. Man mufs also diejenigen ausschliefsen, welche man mit Pflänzchen erhalten hat, die sich in Pflanzenerde zu entwickeln anfingen, und welche neue Pflanzen mit Quellwasser ohne Dammerde hervorbrachten.

Wenn man sich dieser Pflänzchen bedient, so ist ihre Ernährung zum grofsen Theil, unabhängig von der Unreinheit des Quellwassers, der Uebertragung der organischen Materien dieser Pflänzchen in alle Theile, welche sich entwickeln, zuzuschreiben. Die Resultate sind sehr verschieden, wenn man den Versuch mit Saamenkörnern, deren Entwicklung man blofs durch destillirtes Wasser und atmosphärische Luft bewirkt, beginnt. Nachdem ich auf diese Weise genährte Bohnensaamen in mit reinem Sand gefüllte Gefäfse von Glas gesäet hatte, vermehrte sich ihre trokkene Pflanzensubstanz nur um das Doppelte ihres Gewichts. Erbsen, auf dieselbe Weise zur Entwicklung gebracht, gaben Pflanzen, welche in trockenem Zustande nur das drei- und ein viertelfache des Gewichtes des Saamens betrugen, während in Pflanzenerde die Zunahme in dem Verhältnifs von 1 zu 60 war. Es konnten indessen die durch destillirtes Wasser genährten Saamen, wie sie in der Erde eines Gartens untergebracht waren, die Ausströmungen der Pflanzenerde empfangen. Wenn man bei den Beispielen, welche ich angeführt habe, ein Deficit annimmt, so ist die Geringheit der durch Wasser und atmosphärische Luft, ohne fremde Substanzen, erhaltenen Pflanzen ein Resultat, das nicht bestritten werden kann, es habe eine Befruchtung Statt gefunden oder nicht.

Die von dem Regenwasser erschöpfte, fast unfruchtbare Dammerde, kann keine beträchtliche Menge des extractiven Stofes liefern; sie enthält indessen immer eine geringe Quantität, die durch ihre gelbe Farbe und ihren Geschmack wahrnehmbar wird, wenn das Wasser, worin sie eingeweicht war, durch Ab-

dampfen entfernt wird. Diese Materie, welche Stickstoff enthält und welche nach dem Trocknen im Wasser leicht löslich ist, hat einen mächtigen Einfluſs auf die Ernährung der Pflanzen, denn sie liefert ihnen ein wesentliches Nahrungsmittel, den Stickstoff, den sie zwar nur in geringer Menge enthalten, womit sie aber das Wasser und die Luft nicht hinreichend versehen; sie führt ihnen phosphorsauren Kalk und einen Theil der Salze, welche die Asche bilden, zu; man darf jedoch diese nährende Eigenschaft nicht vorzüglich dem löslichen Extract, welchen man unmittelbar aus einer ähnlichen Erde ziehen kann, zuschreiben; sie enthält in viel gröfserer Menge eine organische Materie, welche anfänglich im Wasser unlöslich ist und die dem Auge nicht wahrnehmbar seyn kann, die aber durch ihre Löslichkeit in kohlensaurem Alkali, oder durch die Verbrennung, bestimmt werden kann. Wenn sie befeuchtet worden, so befindet sich die Substanz in einem fortdauernden Zustand von langsamer Gährung, welche eine in Wasser leicht lösliche extractive Materie erzeugt. Dieser Vorgang bietet so der Pflanze eine anhaltende Quelle der Ernährung dar. Die letzten Einweichungen geben einen, wenigstens bei der Gährung, die durch den Contact mit der Luft bewirkt wird, höher gefärbten Extract, als die ersteren *).

*) Die Erneuerung des Extraktes kann durch Gährung ohne Berührung mit der Luft geschehen; im letztern Fall ist die Erneuerung jedoch viel beschränkter. Einer der Nachtheile der unvollkommenen Berührung ist, dafs die Entweichung der Essigsäure, die dem Wachsthum schadet und keine Basen vorfindet, womit sie sich verbinden könnte, verhindert wird.

Eine der bemerkenswerthesten Wirkungen der Gährung der befeuchteten Pflanzenerde ist, die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs ohne merkliche Wärmeentwicklung einzuleiten; sie wird in geringem Grade hervorgebracht, durch beinahe weifsen Thon (wie der von Morat), welcher keinen organischen Körper enthält, und der so den Beweis einer Gährung liefert, von welcher man keine Anzeichen hatte.

Unter den Thatsachen, welche Hr. Liebig für die Theorie der alleinigen Ernährung der Pflanzen durch die Luft, das Wasser und Salze anführt, finden sich die Resultate, welche Hr. Lucas mit reinem Kohlenpulver, oder diesem mit Erde gemischt, erhalten hat.

Ich werde mich nicht mit dem wohlthätigen Einflufs dieses Gemenges*) beschäftigen, da man die Resultate, welche Hr. Lucas bei der Wirkung der Kohle allein erhielt, und wornach man die Erde dadurch ersetzen kann, um eine schöne Vegetation zu bezwecken, nicht als genau betrachten kann**).

Ich setzte Tannen- oder Buchenkohle mehrere Tage einem Strom Wasser aus, und nachdem sie gepulvert und gesiebt worden waren, füllte ich damit Gefäfse, worin ich in freier Luft, Erbsen, Bohnen, Waizen, Madis, Mohn, Athanasis annuelle und Leinkraut säete; sie wurden mit Quellwasser begossen, mit Ausnahme der Bohnen, die nur destillirtes Wasser erhielten. Zur Seite dieser Gefäfse, welche auf Bretter standen, waren ähnliche Sämereien in Ackererde, welche nie gedüngt wurden, welche eine blasse, graugelbe Farbe, und ein sehr schlechtes Ansehen hatte.

Alle diese Pflanzen gediehen besser in dieser schlechten Erde, als in der Kohle. Ich habe jedoch bemerkt, dafs jede Bohnenpflanze in letzterer ein fruchtbares Korn trug, während sie im Sand, oder Kies keines gab. Die Erbsen gaben im Sand

---

Die Wirksamkeit der Jauche (eau de fumier), womit die Felder in geringer Menge begossen werden, besteht sowohl in den Nahrungsmitteln, welche sie selbst darbietet, als in der Fähigkeit, als Ferment die Zersetzung der, in der Erde enthaltenen, unlöslichen organischen Suhstanzen zu beschleunigen.

*) Als ich mich auf diese Weise ausdrückte, war es mir unbekannt, dafs Hr. Jaume Saint Hilaire gefunden hatte, dafs Gemenge von Kohle und guter Pflanzenerde der Vegetation mehr schädlich als nützlich sind. (Chem. encycl. Octobre 1841.)

**) Diese Resultate kennen in dem botanischen Garten in Regensburg im gröfsten Maasstabe täglich in Augenschein genommen werden. J. L.

und in der Kohle eine kleine Anzahl Körner, sie hatten dünne Stengel mit kleinen Blättern, die in den Kohlen waren etwas gröfser.

Nachdem ich erkannt hatte, dafs Kohle manchmal einen geringen Vorzug vor dem reinen Sand besitzt, unterwarf ich pulverisirte Kohle einer langen Abkochung in destillirtem Wasser; es nahm gegen Ende der Verdunstung eine gelbe Färbung an, die geeignet war, eine beim ersten Auswaschen unbemerkte, organische Substanz anzuzeigen; die Flüssigkeit enthielt noch mehrere salzige Substanzen, besonders Ammoniak, das sich ohne Zweifel beim Verbrennen darin verdichtet hatte.

Diesem Körper, und insbesondere der Eigenschaft der Kohlensäure, in der Kohle verdichtet zu werden, verdankt letztere ihren Vorzug vor dem Sand für das Wachsthum der Pflanzen.

Hr. Liebig, der nur dem Ammoniak oder seinen Salzen die Uebertragung des Stickstoffes auf die Pflanze zuschreibt, sagt, dafs dasselbe immer in destillirtem Wasser enthalten sey. Er stützt sich darauf, dafs essigsaures Bleioxyd dieses Wasser wegen der Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak trübt, während diese Reaction nicht Statt findet, wenn man dem Wasser vor der Destillation eine Mineralsäure zusetzt*). Diese Beobachtungen sind aber nicht genau, denn der Niederschlag, welcher kein kohlensaures Bleioxyd ist, bildet sich auch mit dem Wasser, das man erhält, wenn man ihm vor der Destillation Schwefelsäure zugefügt hatte (!?) Wir werden im Uebrigen die Nützlichkeit des Ammoniaks als Bestandtheil des Düngers, des Mergels, des gebrannten Thons

*) Nachdem ich darauf aufmerksam gemacht hatte, dafs das Ammoniak in Regen- und destillirtem Wasser, durch Zusatz von einer Säure gebunden, in dem nach dem Verdampfen bleibenden Rückstand mit der gröfsten Bestimmtheit nachweisbar sey; nach dem geführten Beweis also für das Vorhandenseyn des Ammoniaks bemerkte ich, dafs dergleichen Wasser, essigsaures Bleioxyd trübe, was von dem Ammoniaksalz bewirkt werde. Das letztere ist eine Consequenz aber kein Beweis. J. L.

und anderer Substanzen, welche die Ernährung der Pflanzen begünstigen, nicht bestreiten; wir wollen nur sagen, dafs es hauptsächlich verwendet wird, nicht um sich isolirt damit zu verbinden, sondern als Auflösungsmittel des Humus und der unlöslichen organischen Materien, welche im Boden und in der Luft enthalten sind.

Ich spreche von der Luft, weil die darin schwebenden Körperchen eine Rolle in der Pflanzenerde spielen. Diesen Körperchen mufs man den Ueberschufs der Erden und Salze zuschreiben, die aus mit destillirtem Wasser genährten Pflanzen erhalten werden, im Verhältnifs zu denen, welche in dem Saamen enthalten sind, wie ich es mit Bohnenpflanzen beobachtet habe.

Wenn diese zum Theil organischen Körperchen der Pflanzen Erden und Salze liefern, so müssen sie ihnen auch Kohlenstoff Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zuführen. Das Wasser, durch welches man den Pflanzen die Luft zuführen kann, hält sie nur theilweise und viel weniger zurück, als es dem Rauch, welcher bei manchen Destillationen die durch Wasser geleitete Gase begleitet, ein Hindernifs entgegensezt.

Aus den angeführten Beobachtungen geht hervor:

„1) Dafs fruchtbarer Boden ein Gemenge von löslichen und unlöslichen organischen Substanzen enthält, und dafs die Einführung der ersteren in die Pflanzen durch die Wurzeln, eine mächtige Hülfe für die Ernährung, welche sie von der Luft und dem Wasser erhalten, ist."

„2) Dafs die unlöslichen organischen Substanzen, welche sich im Boden in viel gröfserer Menge als die vorhergehenden vorfinden, mit Hülfe des Wassers eine langsame Gährung erleiden, welche eine nährende lösliche Substanz daraus erzeugt, die fähig ist, erstere theilweise und allmählig zu ersetzen."

„3) Dafs die Pflanzen ihren Stickstoff beinahe gänzlich durch die Absorption der löslichen organischen Substanzen erhalten; der

Digitized by

directe Versuch zeigt, dafs sie ihn nicht in ansehnlicher Menge im Gaszustand assimiliren, und dafs er nicht als Ammoniak in dem destillirten Wasser enthalten ist, welches man sie absorbiren läfst.

„4) Dafs ein Unterschied besteht zwischen den gefärbten Materien, welche zur Ernährung der Pflanzen tauglich sind und solchen, welche diese Fähigkeit nicht besitzen; dafs die ersteren bei der Absorption ihre Farbe ändern und sich mit der Pflanze vermischen, während die anderen, wenn sie die Pflanzen durchdringen, keine Veränderung erleiden."

„Nachdem gezeigt worden, dafs die gefärbten extractiven Materien, die zur Ernährung der Pflanzen tauglich sind, von den Pflanzen absorbirt werden und sich unverändert weder in dem Rückstand nach der Absorption, noch in den Ausschwitzungen der Pflanze, weder in ihrer Atmosphäre, noch als solche in der Pflanze selbst wiederfinden, so müssen wir annehmen, dafs sie verschwunden sind, indem ein Theil ihrer Elemente von der Pflanze assimilirt wurde.

Anhang.

Der Stickstoff, der zur Pflanzenernährung so nothwendigen Extractvistoffe, entweicht manchmal im Gaszustand während des Wachsthums, oder durch die von porösen Körpern in einer Atmosphäre von Kohlensäure und Stickgas erregte rasche Gährung*).

Wenn man untersucht, wie dieser Verlust für die folgende Vegetation ersetzt wird, so mufs man annehmen, dafs atmosphärischer Stickstoff condensirt wird **). Dieses findet Statt: wenn die porösen organischen Körper unter Umständen, die zur Erzeugung von Wasserstoffgas geeignet sind, langsam gähren, 2) durch das Eisenoxydul und Manganoxydul der Pflanzenerden ***),

*) Altération de l'air par la germination et la fermentation. Mem. de la Société de Phys. et d'hist. nat. de Genevé T. VI. p. 571.

**) ib. p. 562. 567.

***) Nach Sprengel, Journal für praktische Chemie. B. I. p. 161.

Digitized by Google

3) durch die Electricität bei Gewitterregen *). Das Ammoniak und die Salpetersäure sind die einzigen, uns bekannten, Produkte dieser Condensationen; um aber diese verschiedenen Quellen von Stickstoff in der Vegetation mitwirken zu lassen, müssen wir von der Erfahrung abgehen, denn, indem noch keine Beobachtung bewiesen hat, dafs die Pflanzen unmittelbar Ammoniak oder Salpetersäure assimiliren **), müssen wir annehmen, dafs sie sich die todten Pflanzensubstanzen aneignen, um Verbindungen zu erzeugen, die denen sehr nahe stehen, welche sie aus der Dammerde zu ihrer Ernährung schöpfen.

(Bibl. univers. T. XXXVI. q. 430.)

Bemerkungen zu vorstehenden Versuchen de Saussure's;

von *Justus Liebig*.

In einer Abkochung von Dammerde mit doppelt kohlensaurem Kali, welche in 70 Milligrammen aufgelöster Substanz 18 Milligrammen Humus und 52 Milligrammen kohlensaures Kali (mit andern aus der Dammerde ausgezogenen löslichen Salzen) enthielt, liefs de Saussure eine Pferdebohne wachsen.

Nach vierzehn Tagen wurde die Pflanze aus dem Ueberrest der Flüssigkeit entfernt und diese zur Trockne gebracht, es blie-

*) Hr. Lampadius (Journ. für pract. Chem. B. XIV. p. 161.) hat die Gegenwart der Salpetersäure nur in Gewitterregen bestätigt. Ich habe nur in letzterem das Ammoniak gefunden, das Hr. Liebig im Regen im allgemeinen gefunden hat. (Chim. org. appliquée p. 78.) (†)

**) Ich habe Bohnen, sich in freier Luft in Kieselsand mit Wasser, das $^1/_{8000}$ salpetersaures Ammoniak enthielt, entwickeln lassen: sie gediehen weniger darin, als in Sand, der nur mit reinem Wasser begossen wurde.

(†) Note der Redaction. Was hat hier, kann man fragen, das Gewitter (die elektrische Erscheinung) mit dem Ammoniak zu thun?

J. L.

ben 20 Milligrammen Rückstand, welcher 9 Milligrammen Humus enthielt.

Die Pflanze hatte also in vierzehn Tagen 9 Milligrammen Humus in sich aufgenommen.

Die Humuslösung enthielt im Anfang des Versuches 70 Th. humuskohlensaures Kali und darin:

52 kohlensaures Kali auf 18 Humus.

Nachdem die Pflanze darin vegetirt hatte, blieben in dieser Flüssigkeit zurück 20 humuskohlensaures Kali, welche enthielten, auf:

11 kohlensaures Kali, 9 Humus

sie hatte absorbirt auf

41 kohlensaures Kali, 9 Humus.

Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Pflanze für jeden Theil kohlensaures Kali, was sie absorbirte, keineswegs eine entsprechende Menge Humus aufgenommen hatte. Für 41 kohlensaures Kali hätte die Pflanze 14 Humus absorbiren müssen, es hätten auf 11 kohlensaures Kali nur 4 Humus zurückbleiben dürfen. Es ist mithin klar, dafs eine Scheidung des Kali's von der aufgelösten braunen Substanz statt gefunden hat und diese Scheidung geschah durch die Wurzeln der Pflanze; sie nehmen die Kalisalze auf und liefsen den Humus in der Flüssigkeit zurück. De Saussure stellte neben das Gefäfs, worin die Pflanze vegetirte, ein gleiches Gefäfs, was eine Auflösung von humuskohlensaurem Kali enthielt, um die Veränderungen zu beobachten, welche der aufgelöste Humus ohne Pflanze durch die Einwirkung der Luft und durch das Abdampfen erfährt.

Die Menge des nach vierzehn Tagen in diesem zweiten Gefäfs in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Humus wurde aber nicht bestimmt.

Da nun nach den eigenen Versuchen de Saussure's feuchter Humus oder eine alkalische Humusauflösung, Sauerstoff aus der Luft absorbirt und in Folge dieser Sauerstoffaufnahme Koh-

lensäure gebildet wird, so bleibt es völlig unentschieden, in welcher Form die 9 Milligrammen Humus, welche verschwunden waren, von der Pflanze aufgenommen worden sind.

In dem ersten Versuche war die Flüssigkeit sichtlich minder gefärbt, in dem zweiten war der Rückstand gefärbter, als die ursprüngliche Flüssigkeit.

In dem zweiten Versuche enthielt die Flüssigkeit $^1/_{600}$ humuskohlensaures Kali (auf 430 Cubikcentimeter Wasser 0,73 Grammen humuskohlensaures Kali) und trotz dieser grofsen Verdünnung gieng die färbende Substanz nicht in gleichem Verhältnifs mit dem Kali in die Pflanze über, sondern sie wurde zurückgelassen. Die ursprüngliche Humusquantität in der Flüssigkeit war nicht bestimmt worden, und die aufgenommene Menge lediglich aus dem Gewicht des Rückstandes ermittelt, allein dieses Gewicht wechselt je nach der Menge des aufgenommenen Kali's oder der aufgenommenen Menge Salze.

In dem dritten Versuche liefs de Saussure zwei Exemplare von Polygonum persicaria in einer Auflösung von Dammerdeextract vegetiren. Ein Gefäfs mit einer Auflösung des nämlichen Dammerdeextracts ohne Pflanze wurde darneben gestellt:

Nach neun Tagen hatte die Pflanze um sieben Centimeter an Länge zugenommen und lange Wurzeln getrieben.

Die Flüssigkeit ohne Pflanze lieferte nach dem Abdampfen 39 Milligrammen Rückstand. Die Flüssigkeit, in welcher die Pflanze gewachsen war, hinterliefs *drei und dreifsig Milligrammen* Rückstand.

Diefs ist der einzige Versuch, in welchem vergleichungsweise durch das Gewicht die Veränderung erforscht wurde, welche die Probeflüssigkeit erfährt, wenn keine Pflanze darin wächst.

Nun enthielt aber, nach der Untersuchung von de Saussure, dieser wässrige Dammerdeextract salpetersaures Kali und Natron, so wie Chlorkalium und Chlorcalcium, Materien, welche die Wurzeln der Pflanzen mit grofser Leichtigkeit aufsaugen.

Digitized by

Es ist klar, dafs diese löslichen Salze in die Pflanze übergegangen waren, ganz ähnlich wie in den vorherbeschriebenen Versuchen das kohlensauren Kali aufgenommen wurde, und die Gewichtsverminderung, welche die löslichen Bestandtheile der Flüssigkeit erfuhren, worin die Pflanze vegetirt hatte, findet hierin ihre ganz befriedigende Erklärung.

In der Probeflüssigkeit entstand, wie de Saussure angiebt, durch die Einwirkung der Luft eine Veränderung; sie wurde trübe, während die Flüssigkeit, in der die Pflanzen vegetirten, klar blieb; die letztere mufste, wie sich von selbst versteht, da der Zutritt der Luft nicht ausgeschlossen war, eine ganz ähnliche Veränderung erfahren, allein durch die Gegenwart der Pflanze geschah sie in einer anderen Weise.

Die Wirkung der Luft auf einen Dammerdeextract, welcher in Wasser gelöst ist, beschränkt sich auf eine Sauerstoffaufnahme, es entsteht Kohlensäure, welche in der Flüssigkeit gelöst bleibt, so wie ein brauner oder schwarzer Absatz, der sogenannte oxydirte Humus. Die Bildung der Kohlensäure und die des Absatzes gehen neben einander vor sich, allein in der Flüssigkeit, worin sich die Wurzeln befanden, wurde die gebildete Kohlensäure unaufhörlich hinweggenommen, sie konnte weder freie Kohlensäure noch freien Sauerstoff enthalten, eben weil beide absorbirt werden; in der letzteren waren also alle Bedingungen gegeben um eine unausgesetzte Einwirkung der Luft auf die vorhandene organische Materie zu gestatten.

Wenn wir nun das Resultat von de Saussure's Versuchen zusammenfassen, so ergiebt sich daraus Folgendes:

Eine Pferdebohne, welche vierzehn Tage in einer Auflösung von humussauren Kali vegetirt, vermehrt ihr Gewicht um

6000 Milligrammen (6 Grammen)

und hat zu dieser Gewichtsvermehrung verbraucht, direct bestimmt:

9 Milligrammen Humus.

Digitized by Google

In einem zweiten Versuche nahm ein Exemplar von Polygonum persicaria (eine Sumpfpflanze) in einer unbestimmten Zeit in einer Humuslösung an Gewicht zu

um 3500 Milligrammen

und hatte dazu der Rechnung nach verbraucht

43 Milligrammen Humus.

In einem dritten Versuchen nahmen zwei Exemplare von Polygonum persicaria in 9 Tagen um sieben Centimeter zu (2,8 Zoll hessisches Maafs) und hatten überdiefs noch Wurzeln getrieben, wozu sie von Dammerdeextract verbrauchten:

5 Milligrammen.

Diese Versuche beweisen also mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs, angenommen der Humus sey als solcher und nicht in einer andern Form von der Pflanze absorbirt worden, die Menge desselben, unter den günstigsten Bedingungen, wo also das Wasser, in welcher die Pflanze vegetirt, mehr Humus enthält, als die Pflanze mit dem Wasser aufnehmen kann, nur äufserst gering ist, dafs die Pflanze des ersten Versuches:

in hundert Tagen einen einzigen Gran Humus aufnimmt.

Nach dem letzten Versuche verbrauchten zwei Exemplare von Polygonum persicaria in 9 Tagen zusammen 5 Milligrammen, *ein Exemplar in hundert Tagen, demnach einen drittel Gran.*

Es geht hieraus hervor, dafs die bestimmbare Menge Dammerdeextract, für sich oder mit kohlensaurem Kali verbunden, den eine Pflanze aufnimmt, welche unter den günstigsten Bedingungen damit ernährt wird, in die Grenze der Beobachtungsfehler fällt, diefs will sagen, dafs die Versuche, welche die Absorption des Humus durch die Wurzeln darthun sollen, keine Beweiskraft besitzen.

Wenn nun noch überdiefs mit der gröfsten Bestimmtheit dargethan werden kann, dafs eine Humuslösung an der Luft eine fortdauernde Veränderung erfährt, eine wahre Verwesung, in

deren Folge sich aus seinen Bestandtheilen Kohlensäure bildet, warum kann man fragen, ist in de Saussure's neuen Versuchen dieser, von ihm selbst ermittelte Einfluſs der Luft nicht in Rechnung gebracht, um die Gewichtsverluste an Kohlenstoff in seinen Probeflüssigkeiten zu erklären? Diese Frage wird sich ein Jeder leicht beantworten können, welcher mit Herrn de Saussure's Arbeiten einigermaſsen vertraut ist.

In Beziehung auf die Rolle, welche das Ammoniak in der Vegetation spielt, hat man mir eingeworfen, daſs viele Pflanzen, namentlich Küchengewächse, nach dem thierischen Dünger schmekken, den man ihnen in zu reichlicher Menge gegeben hat, daſs grasfressende Thiere das Gras oder Heu von Wiesen nicht fressen, die man mit Mistjauche gedüngt hatte. Die Wahrheit dieser Thatsachen kann nicht in Zweifel gezogen werden, und ähnlich mag es sich mit den Pflanzen verhalten, die auf sumpfigen Wiesen wachsen, in einem Boden, welcher der Luft nur unvollkommen zugänglich, faulende Thier- und Pflanzenstoffe enthält.

Allein diese Erfahrungen beweisen ja zur Evidenz, daſs alle diese fremden Materien an dem Lebensprocefs der Pflanze keinen Antheil genommen haben. Denn wäre diefs der Fall gewesen, so würden die riechenden und schmeckenden Bestandtheile des Düngers oder der Mistjauche ihre Beschaffenheit nicht bewahrt haben, sie würden sie nothwendig verlieren müssen, wenn sie die Pflanze zu ihrer Ausbildung verwendet hätte.

Eine Pflanze saugt wie ein Schwamm alle löslichen Bestandtheile des Bodens in sich auf, allein in gefärbten Flüssigkeiten, in Lösungen von Farbestoffen wird die Pflanze, wenn sie sie aufnimmt, krank und stirbt ab.

Nun enthalten aber die Acker- und Dammerden, worin Pflanzen aufs kräftigste vegetiren, keine durch Regenwasser ausziehbare, das Wasser färbende Substanzen (keinen im Wasser löslichen Humus), denn wie ich schon früher erwähnte, würden

wir diefs an der Farbe unserer Wiesenquellen, unserer Waldbäche leicht erkennen. Wo käme zuletzt bei den Milliarden Pflanzen, die im Meere wachsen, der Humus her!?

Alle unsere Brunnenwasser sind farblos durchsichtig, sie enthalten in kalkhaltigem Boden eine reichliche Menge sauren kohlensauren Kalk, keinen Humus, diese Kohlensäure rührt von Vegetabilien her; es ist der Humus, der sie, ohne sich aufzulösen, in seiner Verwesung geliefert hat.

Die eisenhaltigen Quellen auf Wiesen und an sumpfigen Orten enthalten Eisenoxydul, an der Stelle des Kalks aufgelöst in Kohlensäure; eine Verbindung, die sich nur in den obern Schichten der Dammerde bildet. Wenn man diese Quellen vertieft, so findet sich das von unten kommende Wasser frei von Eisen und in seinem Kohlensäuregehalte aufserordentlich vermindert. Wie ist es möglich, nach so vielen wohlbekannten Thatsachen, an dem eigentlichen Antheil, den die verwesenden Vegetabilien (der Humus) an der Ernährung der Pflanzen nehmen, den geringsten Zweifel zu hegen?

Gewifs wachsen die meisten Pflanzen in reinem Quarz mit destillirtem Wasser begossen nur kümmerlich, während sie in guter dazu geeigneter Dammerde sich aufs kräftigste entwickeln, allein aufser Wasser und Luft bedürfen die Pflanzen noch anderer Bedingungen zu ihrem Lebensprocefs, die ihnen der Quarz nicht liefern kann, ohne welche sie auch kümmerlich in der Dammerde wachsen, wenn sie (diese Bedingungen) in ihr fehlen. Alle Schlüsse, die man aus Versuchen dieser Art ziehen will, können heutzutage keine Gültigkeit mehr haben.

Einige Bemerkungen über den vegetabilischen Faserstoff und sein Verhältnifs zum Stärkemehl;

von Dr. *M. J. Schleiden.*

Indem ich die folgenden Beobachtungen der Oeffentlichkeit übergebe, leitet mich dabei nur der Wunsch, dadurch geübte Chemiker zu veranlassen, eine Untersuchung aufzunehmen und durchzuführen, zu deren erfolgreicher Uebernahme es mir sowohl an umfassenden chemischen Kenntnissen, als besonders auch an Uebung im Experimentiren gebricht, während doch vorauszusehen ist, dafs sie unendlich folgenreich für die Wissenschaft werden kann.

Im zweiten Hefte des Wiegmann'schen Archivs (von 1838) gab ich eine kurze Notiz über die Umwandlung eines Theils der Holzfaser in Stärkekleister durch Behandlung mit Aetzkali. Durch das Interesse, das dieser Gegenstand nothwendig einflössen mufs, angeregt, und durch die bekannte, liebenswürdige Liberalität des Prof. H. Rose aufgemuntert und unterstützt, verfolgte ich diesen Gegenstand, so weit es meine oben erwähnte Unfähigkeit erlaubte, und lege in Folgendem den Chemikern die gewonnenen Resultate vor.

Zur Einleitung mufs ich hier einige Punkte aus der Pflanzenphysiologie voranschicken, um im Folgenden verständlicher zu seyn.

Die Wandung neu entstandener Pflanzenzellen*) besteht aus einem Material, welches freilich nur unter dem Mikroscop zu beobachten, doch aber so ziemlich zu charakterisiren ist. — Es ist weich, gallertartig, wasserhell, wird von Jod gar nicht gefärbt, von Alkohol nicht körnig (wie Gummi) niedergeschlagen,

---

*) Das Ausführliche hierüber findet man in Müller's Archiv für Physiologie, Bd. 1838, Heft 2.

Digitized by Google

und verschwindet bei längerem Liegen in vielem destillirten Wasser völlig auf ähnliche Weise, wie der Stoff, den ich (am angeführten Orte) Pflanzengallerte genannt habe, wozu gröfstentheils Berzelius's Pflanzenschleim zu zählen ist, und welchen man besonders häufig in gröfster Reinheit in Orchisknollen und im Mark und Rindengewebe der Cacteen antrifft.

Bei dem allmähligen Wachsen der Pflanzenzelle erhärtet diese Substanz und verliert ihre Vertheilbarkeit in Wasser, aber nicht ihre übrigen Eigenschaften. Sobald die Zelle völlig ausgewachsen ist, verdickt sich ihre Wandung durch schichtenweise Ablagerungen auf dieselbe, und ich habe viele Gründe zu vermuthen, dafs diese secundären Ablagerungen ebenfalls anfänglich aus Pflanzengallerte bestehen. Für einzelne Gebilde habe ich dieses schon in Müller's Archiv l. c. wahrscheinlich zu machen gesucht.

Man mufs aber die auf diese Weise verdickten Zellen in zwei grofse Gruppen sondern, obwohl dieselben ihrer Form, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach nicht scharf von einander abgegränzt sind und Mittelformen in jeder Hinsicht vorkommen.

Es sind diefs 1) die Zellen, bei denen die Längendimension sehr überwiegt (Bastzellen, Gefäfse und Holz der botanischen Kunstsprache), und 2) diejenigen Zellen, bei denen keine Dimension eigentlich vorherrschend ist (das sogenannte Parenchym der Botaniker). Bei dem ersteren ist die Conformation der secundären Ablagerungen sehr verschieden, und die Wandungen, mit Ausnahme der sogenannten Gefäfse, im Verhältnifs zu ihrem Lumen sehr verdickt; die letzteren dagegen sind ihrem ungleich gröfseren Theile nach der Art, dafs die secundären Schichten durchlöchert sind und die Wandungen relativ dünn erscheinen. — Bei allen aber ist die Grundlage der secundären Bildungen die Spirale.

Wo nicht durch fremdartige Stoffe, die das Gewebe im-

prägniren, ein verschiedenes Resultat bedingt wird, reagirt die primäre Zellenmembran in keiner Pflanze und in keinem Pflanzentheile auf Jod. Die secundären Ablagerungen dagegen werden durch dieselbe stets mehr oder weniger gelb gefärbt, wodurch eine chemische Differenz dieser beiden Stoffe schon angedeutet wird. Dieses wird nun durch folgende Thatsache bestätigt. — Wenn man dünne Schnitte irgend einer Pflanze, je nach der Festigkeit der Substanz, mit dem 2- bis 8fachen Gewichte trocknen Kalis und einer gleichen Menge Wassers heftig aufkochen läfst, und dann bei schwächerem Feuer langsam abdunstet, bis die sich erhebenden Blasen sich mit einer Salzkruste bedecken, sodann die Masse gleich in Wasser auflöst, mit irgend einer Säure, am besten mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction übersättigt, und dann Jod zusetzt, so erscheint die ganze Masse des unzerstörten Holzes blau, bis ins tiefste Schwarzblau gefärbt.

Unter den Holzarten gelingt der Versuch am leichtesten mit Raspelspähnen von Kiehnsplint *(Pinus sylvestris)*. Wenn man so glücklich war, in Allem gerade das rechte Verhältnifs zu treffen, wofür ich aber noch keine Regel geben kann, so besteht die Substanz aus höchst zarten, vereinzelten Fäserchen, nämlich aus den getrennten Holzzellen *).

*) Die Wände dieser Zellen erscheinen dann unter dem Mikroskop aufgequollen, gelatinös und mit schräg laufenden Spalten bezeichnet, die, wenn man sie in der ganzen Länge der Zelle in Verbindung gesetzt denkt, dieselbe in 2- bis 5spiralig aufgewickelte Bänder zerfällen würden. Das Lumen dieser Spalten ist ungefärbt und durchsichtig, während die Wand in ihrer ganzen Dicke wunderschön indigblau erscheint. Von den eigenthümlichen Poren der Coniferenzellen ist, von der Fläche gesehen, nichts mehr zu bemerken, da die Erscheinung des äufseren Ringes dieser Poren eben nur durch das Zusammenliegen zweier Zellen bedingt ist. Zwei Zellen liegen nun aber im Holze stets so an einander, dafs die Spalten sich kreuzen, und der innere Ring der Poren entsteht aus den sich entsprechenden Theilen der Lumina zweier sich kreuzenden Spalten, was man freilich alles bei genauer Untersuchung auch am unversehrten Holze beobachten kann.

Wenn ich die so modificirten Zellen eine halbe Stunde lang im Agatmörser rieb, und dann kürzere oder längere Zeit (selbst eine Stunde lang) mit Wasser auskochte, konnte ich doch in dem abfiltrirten Wasser keine Stärke entdecken. Auch zeigte sich unterm Mikroskop, dafs nur hin und wieder eine Zelle (vielleicht schon früher durch den Schnitt) zerrissen war. — Wahrscheinlich ist die Unzerstörbarkeit der primären Membran Ursache dieser Erscheinung. — Dabei verloren aber die Zellen durch längeres Kochen in Wasser die Eigenschaft, durch Jod blau gefärbt zu werden, auch erschienen die Wände dann unter dem Mikroskop dünner.

Wenn sie nun aber zum zweiten Male mit Aetzkali abgedampft wurden, so reagirten sie abermals auf Jod, welche Eigenschaft sie aber wieder durch Kochen mit Wasser verloren und darauf noch dünnere Wände zeigten. — Wurde der Versuch zum dritten Male wiederholt, so löste sich fast alles zu Ulmin auf, und nur durch's Mikroscop entdeckte ich noch einzelne unzerstörte Zellen, die noch durch Jod blau gefärbt wurden.

Bei der ersten Abdampfung wurde das Aetzkali kohlensauer und meist dunkelbraun (beim Lindenholz prachtvoll burgunderroth) gefärbt, welche Färbung aber durch Zusatz von Säuren

---

Uebrigens sind die Zellen des Coniferenholzes spindelförmig, wie bei allen Holzarten, und an beiden Enden *völlig* geschlossen. Bei *Pinus sylvestris* haben sie etwa die Länge von 0,4 bis 0,6 Par. Zoll.

Die dicksten Coniferenzellen, die ich kenne, aus üppig gewachsener Splinte von *Pinus sylvestris*, haben einen

Durchmesser (parallel der Rinde) von	0,00111	0,00213 P. Z.
Die Wände von	0,00005	0,00008 - -
Bleibt für ihr Lumen höchstens		0,00197 - -
Ein dünnes Frauenhaar hat		0,00300 - -

mindestens im Durchmesser. — Wenn daher Hr. Corda „über Spiralzellen" behauptet, dafs er in die porösen Zellen der Coniferen Menschenhaare eingeführt, und dadurch ihre Continuität auf Zoll- (!) Fufs- (!!) und Organen-Länge (!!!) nachgewiesen, so bleibt er darin dem Charakter seiner übrigen Arbeiten völlig getreu.

gröfstentheils verschwand, wobei nur eine geringe Menge Ulmin gefällt wurde.

Mark- und Rindenzellengewebe von jeder Pflanze geben dasselbe Resultat leichter, und bei diesem erkennt man, wegen der vielleicht ohne Ausnahme überall vorhandenen gröfseren Poren (noch leichter bei Spiralfasserzellen), dafs die primäre Membran der Zellen, selbst bei dieser heftigen Einwirkung des Aetzkali, unverändert geblieben ist. Die auf diese Membran abgelagerten Verdickungsschichten zeigen übrigens durchaus alle die Farbennüancen von Weinroth bis ins dunkelste Veilchenblau, wie sie bei der Jodstärke vorkommen. Sehr leicht ist dieser Versuch auch mit zerkleinerter Leinwand oder Baumwolle anzustellen.

Braconnot giebt an, dafs wenn er Sägespähne mit gleichem Gewicht Aetzkali und Wasser zur Trockne abdampfte, im Augenblick des Aufblähens plötzlich fast die ganze Holzmenge aufgelöst und in Ulmin verwandelt werde. Ich mufs gestehen, dafs mir diefs nie hat glücken wollen, und dafs bei so geringer Menge Aetzkali ich fast immer die ganze Holzmenge unverändert fand.

Bei der Unmöglichkeit, die gebildete vermuthliche Stärke als Kleister darzustellen, bliebe ihre wirkliche Existenz, trotz der charakteristischen Reaction auf Jod, noch immer sehr zweifelhaft, wenn nicht der folgende Versuch die Sache wenigstens bis zum höchsten Grad der Wahrscheinlichkeit erhöbe.

Wenn man nämlich ungefähr 3 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Wasser verdünnt in der Kälte etwa eine halbe Minute auf irgend ein Pflanzengewebe einwirken läfst, dann Jod zusetzt und das Ganze genau durch einander mengt, so erhält man ebenfalls eine kleine Menge durch Jod gefärbten Kleisters. — Am geeignetsten zu diesem Versuch sind zarte Schnitte des Markes und der jungen Rinde, oder irgend eines anderen parenchymatischen Theiles. — Man kann hier, wenn

Digitized by Google

man durch zweckmäfsige Manipulation eine möglichst gleichzeitige Einwirkung der Schwefelsäure herbeiführt, selbst ziemlich bedeutende Mengen von Jodstärke erhalten. Nimmt man Holz zu diesem Versuch, so ist die gebildete Menge von Stärke meist zu geringe, um mit blofsem Auge erkannt zu werden. Unter dem Mikroskop sieht man leicht, dafs die Einwirkung der Schwefelsäure, von aufsen nach innen fortschreitend, zwar die ganze Masse nach und nach in Stärke verwandelt, die gebildete Stärke aber auch fast ebenso schnell in Gummi umändert. — Dabei wird aber die primäre Zellenmembran ebenfalls zerstört, und, wie ich glaube aus einigen wenigen glücklichen Beobachtungen schliessen zu dürfen, auch in Stärke umgewandelt.

Da nämlich die Schwefelsäure die vegetabilischen Stoffe eben so schnell verwandelt und auflöst, als durchdringt, so sieht man unter dem Mikroskop selten Zellen, die noch ihre Form und die Structur ihrer Wände behalten haben, und doch schon durch und durch in Stärke umgeändert sind. — Indefs ist mir diese Beobachtung doch einige Mal an den Blättern von *Pleurothallis ruscifolia*, *Oncidium Ceboletta* und *altissimum* geglückt, und hier zeigte sich die Zellenmembran blafs-, die Spiralfiber aber dunkel-indigblau gefärbt.

Der Erfolg hängt hier überall ganz von dem Verhältnifs der Concentration der Schwefelsäure zu der Festigkeit des Gewebes ab, die bekanntlich in jeder Pflanze wie in jedem Pflanzentheile verschieden ist; und ich bin nicht im Stande, hierüber eine andere Regel zu geben, als durch Versuche das rechte Verhältnifs zu erforschen. — Um den auf diese Weise aus der Pflanzenfaser gebildeten Stärkekleister in einiger Menge isolirt zu erhalten, nehme man zerkleinerte ungesponnene Baumwolle, feuchte sie mit destillirtem Wasser an, und drücke sie wieder aus, so dafs kein Wasser mehr anhängt. — Man breite sie dann in einer flachen Porzellanschale in eine dünne Lage aus, und benetze möglichst rasch, und gleichzeitig die ganze Oberfläche mit der,

Digitized by Google

wie oben angegeben, verdünnten Schwefelsäure. Nach höchstens einer halben Minute setze man reichlich Jodtinktur zu, reibe die Masse rasch mit einem Pistill durch einander, und verdünne sie sogleich mit Wasser, worauf sich in Kurzem die Jodstärke zu Boden setzt, die man dann abfiltriren und weiter untersuchen kann.

Schon **Braconnot** hatte die Umwandlung der Pflanzenfaser in Gummi und später in Zucker vermittelst Schwefelsäure entdeckt, ihm war aber dabei entgangen, dafs diefs nur eine secundäre Verwandlung ist, und dafs die Holzfaser primär in Stärke übergeht, das gebildete Gummi und der Zucker also Stärkegummi und Stärkezucker sind.

Wenn man nun auf die alten Analysen der Holzfaser von **Prout**, **Gay-Lussac** und **Thénard** fufst, so unterscheidet sich dieselbe von der Stärke und den damit isomeren Stoffen durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasser, Letztere $= C_{12} H_{20} O_{10}$, Erstere $= C_{12} H_{16} O_8$ gesetzt.

Wenn man aber erwägt, dafs Aetzkali und Schwefelsäure so ganz auf gleiche Weise die Holzfaser in Stärke verändern, wenn man ferner dieses Ergebnifs mit den bekannten metamerischen Verwandlungen der Stärke und so isomeren Körper zusammenhält, so wird wohl mehr als wahrscheinlich, dafs hier ebenfalls nur eine metamerische Umänderung stattgefunden. Es ist daher entweder die Annahme des Atomengewichts der Holzfaser, oder die der Stärke etc. falsch, oder beide sind es in der Art, dafs ihnen allen ein gleicher, noch nicht erkannter Stoff zum Grunde liegt, der in verschiedenen Hydratzuständen und bei verschiedener Verdichtung so verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften zeigt.

Uebrigens finden sich vom Faserstoff (besser vegetabilischer Membranenstoff, ebenso wie von Stärke, Gummi, Zucker etc., höchst mannigfache Modificationen, die als Unterarten eines allgemeinen näheren Pflanzenbestandtheiles angesehen werden kön-

Digitized by Google

nen. Auf den grofsen Unterschied der primären Zellenmembran von den secundären Ablagerungen in ihrem Verhalten zu Aetzkali habe ich schon aufmerksam gemacht. — Beim Birkenholz hat es mir nicht gelingen wollen, durch Kochen mit Aetzkali die Umwandlung in Stärke zu bewirken, obwohl Schwefelsäure darauf ebenso wie auf anderes Holz wirkt. Bei einigen zarteren Geweben, z. B. in den Blättern der tropischen Orchideen, beim Parenchym der Saftgewächse, genügt oft schon ein wenige Minuten anhaltendes Kochen in Aetzkali, um die Umwandlung der secundären Schichten in Stärke zu bewirken. — Andere Modificationen sind schon unter den Namen Medullin, Korkstoff, Fungin, stärkemehlartige Faser etc. bekannt. — Auch scheint der von Henry in der Macis entdeckte Stoff, der mit Jod eine purpurfarbene Verbindung eingeht, hierher zu gehören.

Dafs diese Untersuchung noch eine reiche Fundgrube für höchst interessante Entdeckungen ist, geht, wie ich glaube, aus dem Angeführten zur Genüge hervor, und ich wünsche nichts so sehr, als dafs durch diese Mittheilung ein Chemiker sich bewogen fühlen möchte, die Sache einer ernsten Prüfung werth zu halten.

Nachtrag. — Folgende Entdeckung, die ich vor einigen Tagen machte, bestätigt das Obige auf merkwürdige Weise. — Der sehr grofse Embryo von *Schotia latifolia* hat nämlich, mit Ausnahme der Oberhaut, lauter Zellen, deren Wände durch sichtbare concentrische Schichten sehr verdickt und von Poren durchbohrt sind. Sie enthalten nur etwas Schleim. — Schneidet man den Embryo durch, so löst er sich, mit Ausnahme der Oberhaut, völlig in Wasser auf, und dieses färbt sich dann durch Jod blau. — Kurz hier ist eine Pflanze, bei der das ganze Zellgewebe schon im natürlichen Zustande aus Stärke besteht.

(Poggend. Annal. Bd. XLIII. p. 391.)

Digitized by

Ueber Schleiden's vermeintliche Verwandlung der Holzfaser in Amylon;

von *J. Liebig*.

Aus den Versuchen von Payen ist es bekannt, dafs man unter den günstigsten Bedingungen keine Verbindung von Amylon mit Jod hervorbringen kann, in welcher die relativen Quantitäten von beiden in einem einfachen Aequivalentenverhältnifs ausdrückbar sind; Lasseigne hatte zwar angegeben, dafs die Jodstärke auf 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Amylon enthalte, allein die von ihm dargestellte Verbindung enthält unter dem Mikroscop erkennbare Krystalle von Jod, und ihre Analyse kann defshalb nicht als richtig gelten.

Die von Payen hervorgebrachten Verbindungen von Jod mit Amylon, enthielten nicht über 3,2 — 4 im höchsten Fall 7,1 pCt. Jod; die letztere mithin auf 10 Aeq. Stärke noch kein ganzes Aequivalent Jod.

Das Verhalten des Jods gegen Amylon in seinen verschiedenen Zuständen der Löslichkeit, so wie die Farbe der Verbindung selbst, welche ganz dieselbe ist, wie die des Joddampfes, schien den meisten Chemikern auf einer ähnlichen Ursache zu beruhen, wie das Gefärbtwerden von Pflanzen- und Thierstoffen, von Leinwand, Baumwollen- und Seidenzeugen, deren Oberfläche sich mit Farbstoffen verbindet und gefärbt erscheint, ohne eine, im eigentlichen Sinne chemische Verbindung zu bilden. Den meisten Chemikern also schien das Jodamylon nichts anderes zu seyn, wie Amylon gefärbt durch Jod. Die Farbe selbst gehörte, ihrer Ansicht nach, dem Jod an.

Unter diesem Gesichtspunkte kann man die Stärke mit aller Sicherheit als Reagens auf freies Jod benützen, allein das Jod selbst kann nicht als ein Erkennungsmittel für Stärke angesehen werden, eben weil sich voraussetzen liefse, dafs eine Menge anderer Körper, verschieden von der Stärke, die näm-

Digitized by Google

liche Farbe wie Jodstärke erhalten, wenn sie sich in einer ähnlichen Weise mit Jod verbinden.

Grofse Wahrscheinlichkeit erhält diese Meinung durch das Verhalten der gewöhnlichen Moosstärke und des Inulins gegen Jod. Beide Stärkmehlarten sind bekanntlich in warmem Wasser löslich und aus mäfsig verdünnten Auflösungen setzt sich von dem Aufgelösten nichts ab. Diese Auflösungen werden durch Jodtinktur nicht blau gefärbt, obwohl sich beim Vermischen derselben Jod niederschlägt; die Flüssigkeit behält eine bräunliche Farbe.

Wird aber die Moosstärke z. B. soweit concentrirt, dafs sie beim Erkalten gallertartig gesteht und man setzt ihr vor dem Erkalten etwas Jodtinktur zu, so nimmt die Moosgallerte beim Gestehen eine tief blaue Farbe an, insofern der sich abscheidende Theil also durch das Jod gefärbt wird. In der vollkommenen Auflösung, wo sich alle Bedingungen zu einer chemischen Verbindung vereinigen, geht diese Verbindung demnach nicht vor sich, aber die Oberflächen der aufgequollenen Masse (wenn man hier von Oberflächen sprechen kann) nehmen das Jod aus dem Wasser auf. Die Auflösung des Jods im Wasser ist anders gefärbt wie das Jod selbst, offenbar weil das Jod darin in einer andern Form enthalten ist, wie in der Jodstärke.

In den vorherbeschriebenen Versuchen von Schleiden verwandelt mäfsig concentrirte Kalilauge, sowie Schwefelsäure, Holzfaser, Baumwolle, Leinwand in Stärke oder in eine der Stärke ähnliche Substanz und er schliefst daraus „„dafs entweder das Atomgewicht der Holzfaser oder der Stärke falsch sind, oder dafs beide es in der Art sind, dafs ihnen allen ein gleicher, noch nicht erkannter Stoff zum Grunde liegt, der in verschiedenen Hydratzuständen und Verdichtung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigt.““ Dieser Schlufs kann nicht als begründet angesehen werden, denn aufser der entstehenden blauen Farbe, welche keine Beweiskraft hat, sprechen alle Erscheinungen, die Schleiden selbst beobachtete gegen eine Ver-

Digitized by Google

wandlung der Holzfaser in Stärke. Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Abschnitts Stärke in dem Geiger'schen Handbuch bin ich zu einigen Versuchen über diesen Gegenstand veranlafst worden, die ich in dem Folgenden beschreiben will.

Wenn man Leinwand oder Baumwolle mit einer Mischung von 1 Wasser mit 3 Schwefelsäurehydrat übergiefst, so nimmt das Zeug eine gelatinöse Beschaffenheit an; eine reichliche Quantität Jodtinktur, rasch hinzugesetzt, färbt sie tief indigoblau und durch Zerreiben in reinem Wasser läfst sich ein feines blaues Pulver abschlämmen. Dieser Versuch ist vollkommen richtig, aber er erklärt sich in einer ganz andern Weise.

Die blaue Farbe entsteht z. B. nicht, wenn man vor dem Zusatz der Jodtinktur, die Mischung von Schwefelsäure und Holzfaser mit etwas Wasser versetzt, in diesem Fall schlägt sich nur Jod aus der Jodtinktur nieder. Wenn ferner die blaue Masse im Wasser gelinde erwärmt wird, so verliert sie ihre blaue Farbe und sie kann nach dem Erkalten oder neuen Jodzusatz nicht wieder hervorgebracht werden.

Filtrirt man die Schwefelsäure von der Holzfaser rasch ab, und setzt der klaren Flüssigkeit Jodtinktur zu, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, dieser rührt demnach von einem Stoffe her, den die Schwefelsäure aufgelöst hatte und dieser Stoff ist in der That aus dieser Auflösung durch Zumischung von Wasser darstellbar, er ist bis jetzt bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser nicht beobachtet worden und da er zum Gegenstand der Untersuchung eines jungen talentvollen Chemikers, des Hrn. Dr. Hoffmann, gewählt worden ist, so enthalte ich mich einer näheren Beschreibung seiner Eigenschaften. Nur soviel will ich bemerken, dafs die Schwefelsäure, die man von der Holzfaser, auf einem mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt hat, klar und farblos ist, und durch Zusatz von Wasser einen weifsen Körper in ziemlich reichlicher Menge in feinen Flocken fallen läfst. Diese Flocken nun sind es, die durch Jod

Digitized by Google

in Schleiden's Versuchen blau gefärbt wurden, sie sind in kaltem und kochendem Wasser nicht löslich und nehmen mit Jodtinktur für sich keine blaue Farbe an, sie bestehen also nicht aus Stärke, allein sie färben sich durch Jod, wenn sie mit Jod *gleichzeitig* aus einer Auflösung gefällt werden.

Diefs ist z. B. der Fall, wenn man die schwefelsaure Auflösung derselben geradezu mit Jodtinktur mischt, wo der weifse Körper und feinzertheiltes Jod gefällt werden, wird aber, wie bemerkt, die schwefelsaure Auflösung mit einigen Tropfen Wasser gemischt, so dafs alles Gelöste niedergeschlagen wird, so bringt Jodtinktur die Färbung nicht mehr hervor; löst man ihn hingegen wieder in Schwefelsäure auf, so kann er durch Jodtinktur wieder gefärbt niedergeschlagen werden. Läfst man die schwefelsaure Auflösung des weifsen Körpers 24 Stunden stehen, so bringt Jodtinktur keine Farbe mehr damit hervor, allein sie wird in diesem Fall auch durch Wasser nicht mehr gefällt.

Man sieht leicht ein, zu welchen Trugschlüssen über die Natur einer vegetabilischen Substanz man geführt werden kann, wenn man dazu keine andere Basis, als eine zufällige Färbung hat, deren eigentliche Beschaffenheit man noch überdiefs nicht kennt. Eine ganz ähnliche Bewandtnifs hat es mit dem von Schleiden beschriebenen Amyloid *).

---

*) Hr. Dr. Schleiden hat es der Mühe werth gehalten, im Interesse der Pflanzenphysiologie eine Schrift gegen mich herauszugeben, in welcher er einige Hauptgrundsätze meiner „organischen Chemie, angewandt auf Agricultur und Physiologie" auf eine ganz eigenthümliche Weise zu wiederlegen versuchte. Ich kann mich nicht entschliefsen, seine Verstöfse gegen die Naturforschung und seine falschen und irrigen Schlüsse zu berichtigen, denn warlich es ist in dieser Beziehung genug, ja viel zu viel von mir geschehen. Es ist eine ganz allgemeine Erfahrung, dafs eine gewisse Klasse von Menschen eine unbezwingliche Neigung haben, die Bäume zu beschädigen oder zu vertilgen, welche in der Nähe der Landstrafsen gepflanzt werden, um dem Wanderer Schutz und Schatten zu geben, oder ihn und den Eigenthümer des Feldes mit seinen Früchten zu erfreuen und wenn jemand, gegen den Willen der Bauern, einen Weg ebnet, der ihnen

Untersuchungen über die organischen Basen;

von *Ch. Gerhardt.*

Die organischen Basen wurden bis jetzt nur in ihren Salzverbindungen untersucht und ihr Verhalten gegen chemische

---

gestattet mit weit gröfserer Leichtigkeit zu ihren Feldern zu gelangen und ihre Pferde und Wagen zu schonen, so ist es häufig der Fall, dafs sie die Nacht über zerstören, was am Tage gebaut worden ist. Ist es nun Recht, wenn Männer, welche zum Schutz der Bäume und zur Hülfe am Wegbau durch ihren Stand und ihre Ausbildung berufen sind, wenn sie sich zu diesen Unverständigen gesellen! Darf von ihnen, auch wenn sie über die Wahl der Bäume, und die Richtung des Weges eine andere Meinung hegen, die gute Absicht verkannt oder nur einen Moment in Zweifel gezogen werden?

Das Schlimmste bei allem ist, dafs man das grofse Publikum gegen sich hat, wenn man zuletzt die Geduld verliert und in der gerechtesten Entrüstung sich zur Wehr setzt; denn es nimmt stets nur für denjenigen Partei, der sich im Nachtheil befindet, ohne darnach zu fragen, ob die Strafe, die er empfängt, nicht ganz angemessen seinen bösen Absichten ist!? Aus Mitleid und Schwäche läfst man den Dieb entwischen, und wenn jemand es wagt, ihn unschädlich zu machen, so wird der Charakter verdächtigt.

Der Herausgeber eines Journals, in welchem das Neueste und Wissenswertheste zur Sprache kommen soll, hat Verbindlichkeiten zu tragen, welche andere nicht drücken, und diese eigenthümliche Lage zwingt ihn in seinen eigenen so wie in den Angelegenheiten Anderer das Wort zu nehmen und thätig einzugreifen; das blofse Stillschweigen wird ihm als eine Zustimmung ausgelegt; man darf deshalb seiner Persönlichkeit nicht zurechnen, was seine Stellung ihm auflegte.

Wahrheit duldet keinen Widerspruch; sich mit Koth bewerfen zu lassen und den Mifsverstand und Unsinn stillschweigend zu dulden heifst aber im gewöhnlichen Leben *Widerspruch ertragen*. Der Herausgeber einer Zeitschrift darf, wenn er seine Pflicht erfüllt, diese Art von Widersprüche nicht mit Stillschweigen übergehen.

In meiner Agrikulturchemie habe ich versucht, in ein dunkles Zimmer ganz einfach ein Licht zu stellen. Alle Möbel waren darin vorhanden, auch Werkzeuge und Gegenstände der Bequemlichkeit und des Vergnügens; aber alle diese Dinge waren für die Gesellschaft, die dieses Zimmer zu ihrem Nutzen und Vortheil gebrauchte, nicht klar und deutlich sichtbar. Tappend und aufs Geradewohl fand der eine einen Stuhl, der andere einen Tisch, der dritte ein Bett in denen

Agentien ist bis jetzt noch ganz unbekannt. Ich habe einige Versuche über die Einwirkung von Kali auf die organischen Basen unternommen, welche mich hoffen lassen, die Geschichte dieser interessanten Körper weiter aufzuklären.

Folgende Thatsache ist nicht uninteressant. Das Chinin verwandelt sich, unter dem Einflusse von Aetzkali, in eine neue stickstoffhaltige, bei gewöhnlicher Temperatur ölartige Base. Diese neue Verbindung, welche ich *Chinoilin* nenne, stelle ich auf folgende Weise dar:

Ich bringe 1 Th. Chinin mit 4 Th. Kali und 1 Th. Wasser in einer kleinen, mit einer Vorlage versehenen Retorte zum Sieden. Das Chinin fängt bald an braun zu werden, das Gemenge bläht sich, in Folge einer Entwickelung von Wasserstoffgas auf und es geht mit den Wasserdämpfen ein gelbliches Oel über, von eigenthümlichem, sehr starkem Geruch, ganz unähnlich dem der brenzlichen Oele. Dieses Oel ist schwerer als Wasser, und bei sorgfältig geleiteter Operation fast nicht gefärbt.

Es entwickelt sich kein Ammoniak bei dieser Reaction, wenn man Sorge trägt, dafs das Kali nicht ins Schmelzen kommt und wenn man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt.

Das so erhaltene Oel reagirt entschieden alkalisch, es bläut geröthetes Lakmuspapier und bräunt stark Curcuma. Es löst sich vollständig in allen Säuren und bildet damit krystallisirbare Salze.

---

er es sich so behaglich als möglich machte; allein die Harmonie der Einrichtung und ihr Zusammenhang war für die meisten Augen verborgen. Nachdem nun jeder Gegenstand einen Theil von dem, wenn auch schwachen Lichte, empfangen hatte, so schreien nun viele, dafs das Licht in dem Zimmer nichts Wesentliches geändert habe, der eine hatte diefs, der andere jenes schon gekannt und benutzt, zusammen hatten Alle das vorhandene schon gefühlt und betastet. Die Chemie, dieses Licht der Erkenntnifs, wird aber ohne Nachtheil aus diesem Raume nicht mehr entfernt werden können. Dieser Zweck ist vollkommen erreicht. J. L.

Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt strahlige Krystalle.

Das Platindoppelsalz erhält man am leichtesten von allen. Löst man das rohe Oel in einem kleinen Ueberschufs von Salzsäure und setzt Platinchlorid hinzu, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag. Man bringt ihn auf ein Filter und löst ihn von neuem in kochendem Wasser, wo er beim Erkälten in goldgelben, sehr schönen Nadeln herausfällt. Wenn das Oel etwas Ammoniak enthält, so läfst man es 24 Stunden an der Luft stehen, wo alsdann das Product rein und schön krystallisirt ist. War das Ammoniak nicht ganz verdampft, so ist die Platinverbindung nicht schön krystallisirt, da sie Platinsalmiak enthält.

Dieses schöne Salz gab mir bei der Analyse 28 pCt. Platin, 33 pCt. Kohlenstoff und 3,2 pCt. Wasserstoff, welche Zahlen mit der Formel $C_{16}\ H_{22}\ N_2\ O_2,\ H_2\ Cl_2 + Pt\ Cl_4$ übereinstimmen und nach welcher das Chinin sich in Chinoilin verwandelt, *indem* es sich spaltet und die Elemente der Kohlensäure verliert, die an das Kali treten. Der Sauerstoff des Wassers des Kalihydrats tritt an den Kohlenstoff zur Bildung der Kohlensäure. Hiernach hätte man:

$$C_{38}\ H_{44}\ N_4\ O_4 + 4\ H_2O = 2\ C_{18}\ H_{22}\ N_2\ O_2 + C_4\ O_4.$$

Ich betrachte indessen meine Formel nicht als entschieden festgestellt, da ich noch die Formel des Chinins einer Revision zu unterwerfen habe. In jedem Fall ist die von Regnault aufgestellte ungenau, ich habe aber Grund zu vermuthen, dafs die Analysen dieses Chemikers genau sind. Ich habe nach diesen Analysen und nach dem Atomgewicht 75 die obige Formel für das Chinin berechnet. Meine neuen Analysen des Strychnins bestätigen die von Regnault dafür angenommene Zusammensetzung, ich corrigire indessen seine Formel zu $C_{40}\ H_{44}\ N_4\ O_4$.

Das Chinoilin giebt auch mit Quecksilberchlorid eine weifse, krystallinische, in kaltem Wasser unlösliche, in kochendem lösliche Verbindung. Man stellt sie wie das Platindoppelsalz dar.

Die Einwirkung, welche das Kalihydrat auf das Chinin ausübt, erstreckt sich auch auf die andern Basen. Ich habe mit Strychnin, Narcotin u. s. w. flüssige Basen erhalten; die Reaction ist indessen bei diesen nicht so einfach, als bei dem Chinin. Man erhält nur wenig alkalisches Oel, aber dagegen, wenn man die Operation bei Zeit unterbricht, einen Rückstand, der aus einem Kalisalz besteht, welches eine oder mehrere eigenthümliche Säuren enthält, die ich noch nicht im reinen Zustand erhalten konnte. Die mit Strychnin sich bildende Säure färbt sich an der Luft sehr schön roth.

Zusammensetzung des Coniins;

von *V. Ortigosa.*

Das zu den nachstehenden Versuchen dienende Coniin war aus der chemischen Fabrik des Hrn. Medicinalrath Merck in Darmstadt.

Bringt man in dieses noch wasserhaltende Coniin Stücke von geschmolzenem Kalihydrat, so bildet sich eine concentrirte Auflösung von Kali, während sich das Coniin nach einiger Zeit als eine ölige Schichte oben abscheidet. Die mittelst einer Pipette abgenommene und der Destillation unterworfene Flüssigkeit, gab nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bei der Analyse nachstehende Resultate:

I. 0,199 gaben 0,546 Kohlensäure und 0,218 Wasser.
II. 0,3318 „ 0,904 „ „ 0,358 „

Dieſs entspricht in 100 Th.:

	I.	II.
Kohlenstoff	75,44	— 74,92
Wasserstoff	12,17	— 11,98.

Zur Controle dieser Analysen und zur Ausmittelung des

Atomgewichts wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Man erhält es in krystallinischer Form, wenn man zu einer weingeistigen Coniinlösung Platinchlorid setzt. Es ist schön orangegelb, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,5152 hinterliefsen beim Verbrennen 0,1511 metallisches Platin. Als Atomgewicht ergiebt sich hieraus für das Coniin die Zahl 1631,66.

0,3793 gaben 0,400 Kohlensäure und 0,1707 Wasser.

0,2795 gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will verbrannt, 0,2065 Platinsalmiak.

II. 0,6068 hinterliefsen 0,1785 Platin. Atomgew. des Coniins hieraus = 1615,38.

0,4064 gaben 0,430 Kohlensäure und 0,1835 Wasser.

0,307 gaben 0,227 Platinsalmiak.

Diefs giebt in 100 Th.:

	I.		II.
Kohlenstoff*)	28,99	—	29,09
Wasserstoff	5,00	—	5,02
Stickstoff	4,69	—	4,55
Chlor	31,99	—	31,92
Platin	29,33	—	29,42
	100,00	—	100,00.

Es berechnet sich hierauf für die Platinverbindung die Formel $C_{16}\ H_{32}\ N_2, Cl_2\ H_2 + Pt\ Cl_4$, welche in 100 Th. giebt:

		in 100 Th.:	
16 At.	Kohlenstoff	1213,60	— 29,14
34 „	Wasserstoff	212,15	— 5,09
2 „	Stickstoff	177,04	— 4,25
6 „	Chlor	1328,00	— 31,90
1 „	Platin	1233,50	— 29,62
		4164,29	— 100,00.

*) C = 75,85.

Digitized by Google

Das wasserfreie Coniin hat demnach folgende Zusammensetzung:

			in 100 Th.:
16 At.	Kohlenstoff	1213,60	— 76,31
32 „	Wasserstoff	199,67	— 12,55
2 „	Stickstoff	177,04	— 11,14
		1590,31	— 100,00.

Das reine Coniin läfst sich ohne Rückstand überdestilliren; wenn es Wasser enthält, so bleibt eine harzartige Materie zurück; sein Siedepunct liegt bei 212° C.

Das Coniin ist eine starke Base; es bringt, wie das Ammoniak, in Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydsalzen Niederschläge hervor und scheint selbst das Ammoniak aus seinen Verbindungen auszutreiben. Silbersalze werden davon reducirt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt das Coniin einen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, dagegen leichtlöslich in Alkohol und Aether ist.

Der Niederschlag, den man beim Zusammenbringen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Coniin erhält, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Verbindung ist weifs, pulverig und zersetzt sich schon bei 100°, indem sie gelb wird.

Versetzt man eine wässrige Auflösung von Coniin mit einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde, so bilden sich nach und nach Krystalle, welche man unter dem Mikroskope leicht für Octaeder erkennt. Die sorgfältig gewaschenen Krystalle schwärzen sich bei dem Erhitzen auf dem Platinblech.

Digitized by

Ueber ein neues Platinoxydul-Doppelsalz;

von *A. Litton* und *G. Schnedermann**).

Bei Versuchen, die wir anstellten, um eine leichtere und sichere Bereitungsart der Platin-Doppelcyanüre aufzufinden, leiteten wir durch eine Auflösung von Platinchlorid bis zur völligen Sättigung einen Strom von schwefliger Säure und sättigten dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron. Wir bekamen dadurch einen sehr voluminösen, fast farblosen Niederschlag, welchen wir nach dem völligen Auswaschen einer näheren Prüfung unterwarfen. Es ergab sich, dafs er ein Doppelsalz von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron ist.

Dieser Körper ist im trocknen Zustande ein amorphes weisses Pulver; noch feucht hat er einen Stich ins Gelbe, was um so mehr der Fall ist, je concentrirter die Auflösung war, aus der er gefällt wurde. In kaltem Wasser ist er nur in sehr geringer Menge löslich. Die Lösung ist farblos und neutral, und hinterläfst beim Verdunsten das Salz als eine weifse firnifsähnliche Masse. In der Wärme löst das Salz sich etwas leichter wie bei gewöhnlicher Temperatur, denn die heifs gesättigte Auflösung trübt sich schwach beim Erkalten; immer ist indefs die Menge des Aufgelösten sehr gering. In Alkohol ist es unlöslich.

*) Ich hatte die Hrn. L. u. S. veranlafst, diese Untersuchung vorzunehmen, ehe ich wufste, dafs bereits Liebig (diese Annalen XXIII. p. 23.) auf das Verhalten des Platinchlorids zur schwefligen Säure aufmerksam gemacht hat. Wird nach demselben eine Auflösung von Platinchlorid mit schwefliger Säure gesättigt und mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht kein Niederschlag. Die Flüssigkeit ist farblos und giebt mit Alkohol vermischt ein Salz in dicken krystallinischen weifsen Flocken, das sich in Wasser leicht löst, durch kaustische Alkalien, so wie durch lösliche Schwefelmetalle nicht gefällt wird. Dieses Salz ist später von Böckmann (Liebig's Chimie Organique, Paris 1840. S. 102.) analysirt und nach der Formel $2\,SO_2$, PtO, N_2H_3, aq. oder $\left.\begin{matrix}PtO\\Ad\end{matrix}\right\}2\,SO_2, N_2H_3O$ zusammengesetzt gefunden worden. W.

Digitized by Google

Aus der wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von Kochsalz als weifser flockiger Niederschlag ausgeschieden, und in einer gesättigten Auflösung dieses Salzes ist es ganz unlöslich. Salmiak, Chlorbarium, salpetersaures Silber wirken ähnlich, aber schwächer; mehrere andere Salze fällten es nicht. Auf diese Weise durch Salze aus der wässrigen Auflösung ausgeschieden, hat es eine vollkommen weifse Farbe, ohne dafs seine Zusammensetzung verändert ist, wie die Analyse zeigte.

In der wässrigen Auflösung dieses Salzes wird sonderbarer Weise die Gegenwart des Platins durch die gewöhnlichen Reagentien durchaus nicht angezeigt. Leitet man Schwefelwasserstoff hinein, oder mischt man Ammoniumsulfhydrat hinzu, so wird sie selbst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen, durchaus nicht verändert. Mischt man aber zugleich eine Säure hinzu, durch welche das Salz zersetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen sofort braunroth, und es scheidet sich später Schwefelplatin daraus ab. Aehnlich verhält sich das Salz gegen Alkalien, es wird dadurch nicht zersetzt. Mit kaustischem Kali oder Natron gekocht, erleidet es keine sichtbare Veränderung. Im trocknen Zustande mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelkalium behandelt, verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht; beim Kochen damit färbt es sich nach und nach etwas und wird endlich vollkommen aufgelöst. Durch Säure wird aus dieser Lösung Schwefelplatin gefällt.

Von Säuren wird das Salz, auch wenn diese verdünnt sind, mit Leichtigkeit unter Zersetzung und Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Die Lösung in Salzsäure giebt beim Verdunsten Kochsalz-Krystalle, und auf Zusatz von Ammoniak einen grünen krystallinischen Niederschlag von Platinchlorürammoniak. Die schwefelsaure Lösung giebt nach hinlänglichem Verdunsten Krystalle von schwefelsaurem Natron, und zeigt dann die bekannte dunkle Farbe des schwefelsauren Platinoxyduls. Bei

Digitized by

einem gewissen Grade der Concentration scheidet sich metallisches Platin daraus ab, welche Eigenschaft, wie wir fanden, auch dem direct bereiteten schwefelsauren Platinoxydul eigenthümlich ist. Die salpetersaure Lösung nimmt beim Verdunsten in der Wärme eine intensiv braunrothe Farbe an; versetzt man sie dann mit Salmiak, so entsteht darin kein Niederschlag, allein wenn man sie mit dem Salmiak fast ganz zur Trockne verdunstet, und dann mit Wasser übergiefst, so bleibt Ammoniumplatinchlorid in reichlicher Menge ungelöst. Es scheint, dafs die braunrothe Farbe von der Bildung von schwefelsaurem Platinoxyd herrührt, welches Salz, wie E. Davy gefunden hat, sich mit Salmiak nicht anders zersetzt, als wenn man es damit zur Trockne verdunstet.

In einer wässrigen Lösung von Cyankalium löst sich das Salz mit Leichtigkeit auf, und beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich nadelförmige Krystalle von Kalium-Platincyanür ab.

Wird das Salz einer Temperatur von + 180° bis 200° ausgesetzt, so verliert es sein Wasser vollständig. Bis + 240° erhitzt, erleidet es dann keine weitere Veränderung; wird die Temperatur noch weiter erhöht, so fängt es an, in geringem Grade zersetzt zu werden, indem seine Farbe dunkler wird.

Vollständig wird es indefs erst bei anhaltendem Glühen zersetzt, wobei ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Natron mit metallischem Platin zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Natron- und Platingehalts wurde das Salz mit Salmiak vermischt und geglüht. Aus dem Rückstande, welcher aus Chlornatrium und Platin bestand, wurde ersteres mit Wasser ausgezogen, durch Schwefelsäure zersetzt und als schwefelsaures Natron gewogen. Um die schweflige Säure zu bestimmen, wurde das Salz in Wasser vertheilt und durch hineingeleitetes Chlor zersetzt. Aus der Auflösung wurde dann die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

Von dem bei + 200° getrockneten Salze gaben:

I. 1,850 Grm. 1,190 schwefelsaures Natron = 0,5214 Natron und 0,543 Platin, = 0,587 Platinoxydul.

II. 1,108 Grm. 0,328 Platin, = 0,3546 Platinoxydul.

III. 1,488 Grm. 0,954 schwefelsaures Natron, = 0,418 Natron.

IV. 0,867 Grm. 1,234 schwefelsauren Baryt, = 0,3395 schwefliger Säure.

V. 0,874 Grm. 1,249 schwefelsauren Baryt, = 0,3436 schwefliger Säure.

Diese Zahlen geben für das wasserfreie Salz die Formel $3\,NaO,\,SO_2 + PtO,\,SO_2$, nach welcher dasselbe in 100 Th. enthält:

	berechnet.	gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Natron	28,53	28,18	—	28,09	—	—
Platinoxydul . .	32,44	31,73	32,00	—	—	—
Schweflige Säure .	39,03	—	—	—	39,16	39,32.

Das bei + 100° getrocknete Salz verlor beim Erhitzen bis + 200° in drei verschiedenen Versuchen 3,90 — 4,28 — 4,16 pCt. Wasser. Daraus ergiebt sich für das wasserhaltige Salz die Formel $2\,(3\,NaO,\,SO_2 + PtO,\,SO_2) + 3\,H_2O$, nach welcher der berechnete Wassergehalt 3,94 pCt. beträgt.

Wird Platinoxydul in Wasser vertheilt, und schweflige Säure hineingeleitet, so löst es sich nach und nach, jedoch schwierig, mit grünlich brauner Farbe darin auf; aus dieser Lösung fällt kohlensaures Natron das obige Doppelsalz.

Wird das oben beschriebene Salz in nur so viel verdünnter Schwefelsäure oder auch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, als gerade zur Auflösung erforderlich ist, und die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet, so scheidet sich in dem Maafse, als die schweflige Säure daraus entweicht, ein gelbliches Pulver ab, welches ebenfalls eine Verbindung von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron, aber mit geringerem Gehalt

an letzterem ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei + 100° gaben:

I. 0,884 Grm. dieses Salzes 0,306 schwefelsaures Natron, = 0,1341 Natron und 0,410 Platin, = 0,4432 Platinoxydul.

II. 0,443 Grm. 0,487 schwefelsauren Baryt = 0,1339 schwefliger Säure.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $NaO, SO_2 + PtO, SO_2 + H_2O$, nach welcher das Salz in 100 Th. enthält:

	berechnet.		gefunden.		
			I.		II.
Natron	14,81	—	15,17	—	—
Platinoxydul	50,53	—	50,13	—	—
Schweflige Säure . .	30,40	—	—	—	30,22
Wasser	4,26	—	—	—	—

Der Wassergehalt wurde nicht direct bestimmt. Dieses Salz ist schwer in einigermafsen grofser Quantität zu bekommen, weil es in Wasser in ziemlich hohem Grade löslich ist, und defshalb beim Auswaschen nur verhältnifsmäfsig wenig auf dem Filter zurückbleibt. Seine wässrige Lösung reagirt schwach sauer und wird durch Kochsalz nicht gefällt, verhält sich aber sonst, wie die Lösung des ersteren Salzes.

Mittheilungen über einige Arzneiwaaren des Russischen Handels;

von Professor *Fr. Goebel.*

Durch den russischen Handel wird Europa mit mehreren höchst wichtigen und wirksamen Arzneiwaaren versehen, bei welchen man in den Lehrbüchern der Pharmacognosie die gehörigen Nachweisungen über verschiedene Eigenschaften, wie über die Beziehungsweise dieser Droguen vermifst. Einer hat

vom andern ab - und nachgeschrieben, Wahres und Falsches wieder gegeben, oder es nach eigener Meinung zusammengestellt und so nur gröfsere Verwirrung herbeigeführt. Bei meinen akademischen Lehrvorträgen über Pharmacognosie, bei der Oberaufsicht über die Apotheke der klinischen Anstalt der Universität gehen beständig Droguen aller Art durch meine Hände, durch Bekanntschaft mit mehreren Handelshäusern in St. Petersburg und insbesonders mit dem russischen Ehrenbürger Joh. Dyrfsen daselbst, der seit vielen Jahren eine der bedeutendsten Droguerie-waarenhandlung leitet, habe ich Waaren in Originalpackungen gesehen und sind mir Nachweise über mehrere derselben geworden, die ich für wichtig genug halte, der Aufmerksamkeit des gröfsern chemisch-pharmaceutischen Publikums vorzulegen.

1. Moschus.

Es ist bekannt genug, dafs diese Sekretion in einem Beutel vorkömmt, der zwischen dem Nabel und den Geschlechtstheilen des männlichen Moschusthieres liegt, dafs dieses Thier in Asien in den gebirgigen kirgisischen und saangorischen Steppen am Altai, am Irtysch bis östlich zum Jenisei und Baikal lebt, dafs es aber auch in der Mongolei, in Tibet und Butan, bis Tunquin und überhaupt auf den östlichen Gebirgen Asiens vom 30- bis 60ten Breitengrade sich aufhält, dafs endlich Persien, Syrien und Afrika keine Moschusthiere haben. Es ist hinlänglich bekannt, dafs im Handel zwei Arten von Moschus unterschieden werden, nämlich *a)* der *chinesiche, tunquinische, tibetanische* oder *orientalische Moschus*, und *b)* der *sibirische, kabardinische* oder *russische Moschus*. Es ist endlich eben so bekannt als erwiesen, dafs diese beiden Moschussorten, ich will um Wiederholungen zu vermeiden, den einen hier *russischen*, den andern *chinesischen* Moschus nennen, wie hinsichtlich der äusseren Beschaffenheit der Beutel, der Art und Farbe der Behaarung, so durch das chemische und physikalische Verhalten und durch die verschie-

Digitized by

dene Wirkung der Moschusmasse auf den Organismus, wesentlich von einander abweichen. Man nimmt allgemein an, dafs dieses differente Verhalten der beiden Moschusarten bewirkt sey durch die abweichenden klimatischen Verhältnisse der Erdstriche, in welchen das Thier lebt und durch die ebenfalls dadurch auch verschieden gewordene Beschaffenheit der Kräuter, die zu seiner Nahrung dienen. Man nimmt auch an, dafs es wohl verschiedene Spezies des Moschusthieres gebe, die die erwähnten Verschiedenartigkeiten der Moschusmasse bedingten. So viel diese Meinungen auch für sich haben, denn erwiesen sind sie in Beziehung auf das Moschusthier keineswegs, so kann ich denselben hier dennoch nicht so unbedingt beitreten, sondern ich hege die Ueberzeugung, *dafs die abweichenden Eigenschaften des chinesischen Moschus von dem russischen hauptsächlich, wenn nicht lediglich allein, durch eine uns unbekannte Behandlung der Moschusbeutel in China bewirkt werden, und dafs der chinesische Moschus ein durch Kunst verändertes Naturproduct* ist. Ich werde auf diese Annahme durch Nachstehendes geführt.

Irbit, eine kleine Kreisstadt des asiatischen Rufslands, bekannt und wichtig durch den bedeutenden Tauschhandel, der jährlich im Februar zwischen Russen, Bucharen, Chiwinzen, Persern, Armeniern und andern asiatischen Nationen daselbst Statt findet, ist auch der Hauptmarkt für den russischen, oder wie er dort heifst, *sibirischen Moschus*. Seltener wird derselbe zum Markte nach Nischnei Nowgorod gebracht. Asiaten bringen nach Irbit die Moschusbeutel noch umgeben mit den grauweifsen Bauchfellen des Moschusthieres und *verkaufen sie entweder an Russen, welche sie nach St. Petersburg und Moskau bringen,* oder, können sie mit diesen keinen vortheilhaften Handel abschliefsen, *an solche Russen, welche über Kjachta nach China Handel treiben.*

Die Russen, welche den Moschus von Irbit nach St. Petersburg und Moskau bringen, treiben nur zwischen diesen Städten

Digitized by Google

und Irbit Handel, die aber, welche ihn nach Kjachta führen, nur zwischen Kjachta und Irbit *).

Steht in St. Petersburg und Moskau der Preis des Moschus gut, so zahlen die Russen, welche den aufgekauften Moschus dahin bringen, gute Preise, ist in St. Petersburg jedoch der Preis niedrig, so können sie natürlich den Asiaten auch nicht viel zahlen und diese verkaufen ihn nun an solche, welche nach Kjachta Handel treiben. In St. Petersburg wird er bald in gröfseren bald in kleineren Parthieen angebracht, bald in Kisten, bald nur lose in Filz- oder Ledersäcken und gewöhnlich an Droguisten verkauft. Der Preis sinkt und steigt in St. Petersburg je nach den Quantitäten des angebrachten Moschus. Für den Erlös schaffen die Verkäufer europäische Waaren an, bringen sie nach Irbit und tauschen dafür abermals Moschus ein. In St. Petersburg wird er in Blechkisten gepackt, die Kisten werden verlöthet und beim Versenden noch in hölzerne Kisten gesetzt.

Aller Moschus, welcher nach Irbit gebracht wird, ist noch mit dem grauweifsen Bauchfelle des Moschusthieres umgeben. Die Beutel werden erst davon getrennt, wenn er nach St. Petersburg geht und zwar erst nach abgeschlossenem Handel, denn nach St. Petersburg gelangt nur hin und wieder ein Beutel mit ansitzendem Bauchfelle. Wird der Moschus jedoch an Russen abgesetzt, welche über Kjachta nach China Handel treiben, so darf das Bauchfell nicht fehlen, *denn nur noch mit diesem versehen, kaufen ihn die Chinesen* und bezahlen ihn mit Thee. Von Kjachta geht er ins Innere von China. *Was dort damit vorgenommen wird, ist gänzlich unbekannt. Es ist jedoch That-*

*) Die kleine russische Stadt Kjachta liegt im Gouvernement Irkuzk dicht an der chinesischen Gränze und bildet den Haupthandelsplatz zwischen Rufsland und China. Ihre Häuser sind gröfstentheils Waarenniederlagen. Auf der chinesischen Seite, Kjachta dicht gegenüber liegt das chinesische Städtchen Maimatschin, wo sich die chinesischen Beamten aufhalten. Der Handel ist ein Waarentauschhandel.

Digitized by Google

sache, dafs über Kjachta, dem einzigen Handelsorte zwischen Rufsland und China, kein russischer Moschusbeutel wieder nach Rufsland gebracht wird, so wie, dafs auch nicht ein Beutel von dem chinesischen Moschus über Kjachta nach Rufsland gelangt.

Es gehen in einem Jahr 300, 400, auch über 500 Pfd., sage Pfunde, russischer Moschus über Kjachta nach China. In solchen Jahren gelangt dann freilich wenig nach St. Petersburg und dies bedingt auch das Steigen und Fallen des Preises daselbst.

Von St. Petersburg und Moskau werden jährlich im Durchschnitt gegen 500 Pfunde russischer Moschus nach dem Auslande verschickt. Wohl die Hälfte dieser Quantität wird für London aufgekauft, wobei ausdrücklich die *kleinsten Beutel* verlangt werden; die andere Hälfte vertheilt sich für andere Handelsplätze Europa's, worunter Holland und Deutschland das Meiste beziehen. Der Preis steigt und fällt nach Maasgabe der Quantität der aus Irbit angebrachten Waare von 46 Rubel Silber fürs Pfund, bis auf 80 Rubel S. M. Am häufigsten steht der Preis zwischen 57 und 64 Rubel S. M. fürs Pfund. Im Durchschnitt gehen 20 bis 24 Beutel auf ein Pfund, so dafs jährlich gegen 10000 bis 12000 Beutel exportirt werden, den nach China gehenden nicht mitgerechnet. Man sieht hieraus, wie sehr das Moschusthier in jenen Gegenden verbreitet ist. Der russische Moschus, welcher ausgeführt wird, *ist stets ächt und unverfälscht, niemals ist ein Beutel geöffnet, genäht oder auf künstliche Art wieder geschlossen worden.* Er kömmt zuweilen so frisch vor, dafs man Feuchtigkeit ausdrücken kann, wenn die Fleischseite durch einen kleinen Schnitt verletzt wird. Die Masse im Innern ist oft von einer weichen, breiartigen Beschaffenheit. Aeufserlich sind die Beutel jedoch immer vollkommen trocken.

Dafs die Angabe der Quantität des ausgeführten Moschus nicht zu hoch ist, ergiebt sich aus Berichten meines Freundes

Dyrfsen. Er bewies mir aus seinen Handelsbüchern*), dafs er jährlich im Durchschnitt circa 200 Pfd. russischen Moschus nach dem Auslande verkauft, dafs durch andere Häuser mindestens ebensoviel verkauft werde, und dafs endlich aus Moskau im Winter über Brody nach Wien und auf andern Wegen direct nach dem Auslande, mindestens 100 Pfd., also durchschnittlich jährlich 500 Pfd. russischer Moschus ausgeführt werde, eine Berechnung, die, wie er ausdrücklich bemerkt, durchaus nicht zu hoch sey, sondern eher zu wenig als zu viel angebe.

Auffallend ist es, dafs in den Londoner Handelsberichten und Preiscouranten, obgleich London die gröfste Quantität des russischen Moschus bekömmt, dennoch der Name des *sibirischen* oder *cabardinischen* Moschus niemals genannt wird.

Der sogenannte *tunquinische*, also *chinesische* Moschus kömmt nur über London in Handel, sonst auf keinem anderen Wege. — Obgleich auch in Rufsland viel davon verbraucht wird, so wird dennoch, ich erwähne es nochmals, über Kjachta niemals ein Beutel eingeführt, sondern er wird direct aus London bezogen, die chinesischen Moschusbeutel sind alle geöffnet gewesen und dann mehr oder weniger künstlich zusammen geklebt, oder ganz sichtbar zusammen genäht worden. Herr Dyrfsen versicherte mir, dafs ihm in der langen Reihe von Jahren, in welchen er chinesischen Moschus über London bezogen habe, und zwar in Quantitäten auf ein Mal von 100 bis 200 Unzen, auch nicht ein einziger Beutel jemals vorgekommen sey, der nicht geöffnet und

---

*) Herr Johann Dyrfsen, erblicher Ehrenbürger in St. Petersburg, versendete an sibirischem Moschus

Im Jahre	1827	—	193 Pfd.	94	Solotnik.
„ „	1828	—	92 „	60	„
„ „	1829	—	232 „	68	„
„ „	1830	—	272 „	8	„
„ „	1831	—	213 „	60	„
„ „	1832	—	197 „	78	„
		In Summa	1203 Pfd.	8	Solotnik.

Digitized by

wieder mehr oder weniger künstlich zusammen gefügt gewesen sey; auch glaubt er die sibirischen Beutel modificirt wieder erkannt zu haben. Ob der chinesische Moschus, der ja bekanntermafsen in eigenthümlicher Verpackung erscheint, so gepackt in die englische Factorei zu Canton gebracht wird, oder ob er erst dort diese Verpackung erhält, ist hier unbekannt.

Ich erhielt im Jahre 1825 von Jobst und Klein in Stuttgart einen chinesischen Moschusbeutel, an welchem sich noch ein Stück des Bauchfells und die Genitalien befanden, den ich mit Oken öffnete, den Ratzeburg und Brandt in ihrer Beschreibung offizineller Thiere abbilden liefsen, und über welchen Oken damals in seiner Isis und ich in Kastners Archiv Berichte gaben. Dieser Beutel, den ich noch jetzt besitze, hat ganz die Form, die Farbe und die Gröfse der Haare der russischen Moschusbeutel, mit welchen ich ihn seit meiner Anwesenheit in Rufsland vielfach verglichen habe. Dennoch ist seine Moschusmasse, die ich ebenfalls noch aufbewahre *), in ihrem physischen und chemischen Verhalten wesentlich verschieden von der Moschusmasse der sibirischen unverletzten Moschusbeutel. Auch Buchner erhielt damals einen ähnlichen Beutel, den er in seinem Repertorio beschrieb, dessen Beschreibung auch auf den meinigen pafst.

Betrachtet man einen chinesischen Moschusbeutel mit seiner zum Theil kahlen Oberfläche, mit seinen braungelben Haaren, die hin und wieder abgeschnitten sind, weicht man einen solchen Beutel in warmem Wasser ein und untersucht seine Oberfläche, so erkennt man ziemlich deutlich, dafs hier künstliche Veränderungen damit vorgenommen worden sind. Die äufsere Haut ist mürber, wie durch partielle Fäulnifs zum Theil zerstört, die Haare sind ausgefallen oder ausgerissen, und nur die jüngern kürzern

*) Die Moschusmasse wog nach Abzug der Häutchen und Härchen 225 Gran. Der Beutel kostete 30 Thaler Conv. Münze.

Digitized by Google

stehen noch, oder man hat die längeren, wie deutlich zu sehen ist, abgeschnitten. Warum kommen aus China die Moschusbeutel nicht ebenso unversehrt, wie aus Rufsland? — Die Masse ist herausgenommen und später wieder hineingebracht worden, wie man deutlich an den niedergedrückten Härchen bemerkt, welche im Innern der Beutel um die kleine Oeffnung herum stehen, die sich auf der behaarten Seite der Beutel, dicht vor der Oeffnung der Ruthe befindet. Bei den russischen Moschusbeuteln stehen diese Härchen schräg aufwärts und ragen in und zwischen die Secretion hinein. Es ist zwar möglich, jedoch nicht erwiesen, dafs das in Tibet, Butan etc. lebende Moschusthier Moschusbeutel von einer so ganz andern Beschaffenheit habe. Kein zuverlässiger Berichterstatter und Sachkenner hat jemals einen solchen vom lebenden Thiere genommenen Beutel daselbst gesehen und ihn und seinen Inhalt beschrieben. Dafs die Moschusmasse der nach Europa gebrachten chinesischen Moschusbeutel in ihren Wirkungen, wie in ihrem physischen und chemischen Verhalten von der ächten, sibirischen sehr differirt, ist begründet, dafs sie kräftiger, energischer auf den lebenden Organismus beim innerlichen Gebrauche wirkt, erwiesen.

Alle die verschiedenen chemischen Untersuchungen, welche wir über Moschus von Buchner, Wetzlar, Oberdörffer, Thiemann, Blondeau und Guibourt, Geiger und Reimann etc. haben, gaben uns im Ganzen doch nur wenige oder gar keine Fingerzeige in Betreff der Lösung der Fragen, die sich unwillkürlich aufdrängen über den Grund dieser verschiedenen Beschaffenheit der beiden in Rede stehenden Moschussorten in chemischer und merkantilischer Beziehung.

Wenn ich demnach das Wesentlichste meiner vorstehenden Mittheilungen zusammen fasse,

1) dafs der russische Moschus stets in unverletzten Beuteln und in beträchtlichen Quantitäten nach China und nach London verkauft wird,

Digitized by Google

2) dafs nach Rufsland aus China direct gar kein Moschus eingeführt wird,

3) dafs der chinesische Moschus nur über London bezogen werden kann,

4) dafs die chinesischen Moschusbeutel nie uneröffnet in den Handel kommen,

5) dafs dabei unverkennbar wahrzunehmen ist, man hat die Massen herausgenommen gehabt und wieder hineingebracht,

6) dafs die äufsere Beschaffenheit der Beutel auf eine damit vorgenommene künstliche Behandlung deutlich hindeutet;

so kann ich die Ueberzeugung, welche ich bereits Eingangs dieser Mittheilungen ausgesprochen habe, nicht bergen, *dafs nämlich die entschieden abweichenden Eigenschaften des chinesischen Moschus von dem russischen, vorzüglich wenn nicht lediglich allein, durch eine noch nicht bekannt gewordene Behandlung desselben in China bewirkt worden sind, und dafs der chinesische Moschus ein durch Kunst partiell verändertes Naturprodukt ist.*

Meine eigenen darüber angestellten chemischen Untersuchungen und Erfahrungen behalte ich mir vor, wenn sie zur Reife gediehen sind, mitzutheilen.

2. Persischer Safran.

Der persische Safran wird in der Gegend von Baku und südöstlich von Baku in Schirvan in bedeutender Menge gewonnen; oft in einem Jahr über 100000 Pfd. Er kömmt nur sparsam über Astrachan nach Rufsland und wird nicht weiter ausgeführt. Den meisten Safran gebrauchen die Perser selbst als Gewürz bei vielen ihrer Speisen, doch wird er auch weiter nach Indien verführt. Er kommt in runden flachen Kuchen von 9 bis 12 Zoll Durchmesser in der Breite und ½ bis ¾ Zoll Dicke war. Diese Kuchen erscheinen gewöhnlich etwas feucht und klebrig, lassen sich aber vollkommen austrocknen und dann

Digitized by Google

leicht pulvern. Die Narben sind weit gröfser, als die des europäischen Safrans, auch sind sie dunkler und weniger gewürz- und farbstoffreich. Nach der Einsammlung werden die Narben sogleich in diese Kuchen gebracht und gepreſst, um einen Theil des Farbstoffes im ausgepreſsten Safte zu gewinnen.

3. Wurmsaamen.

Der Wurmsaamen, die Blüthenknöspchen von *Artemisia Vahliana*, bildet einen nicht unbedeutenden Ausfuhrartikel Rufslands, und zwar die gröfste, beste Sorte, welche in Deutschland gewöhnlich Semen Cinae levanticum, auch Semen Cinae in granis genannt wird. Er wird im Caravanenhandel durch die Kirgisensteppe von Bucharen nach Troitzk und *Orenburg* in Filzsäcken gebracht, die circa 300 Pfd. enthalten, und wird im nordöstlichen Persien gesammelt. Ueber Astrachan kömmt er niemals oder höchst selten.

Er enthält viel staubig sandige Beimengungen und wird in St. Petersburg von den Droguisten in der Regel durch besondere Staubmaschinen davon befreit; auch sondert man daselbst die Blüthenknöspchen von den abgeriebenen Kelchschüppchen und Stielchen und belegt sie dann mit Namen Semen Cinae in granis.

In den Kirgisen- und Kalmückensteppen finden sich viele Artemisien, die den Heerden dieser Nomadenvölker zur Nahrung dienen. *Artemisia pauciflora* Stechmann, oder *Artemisia alba* Pallas, kömmt häufig in den zwischen der Wolga und dem Uralflusse gelegenen Steppen vor. Ihre Blumenknöspchen sind mehr rund als länglich, kleiner als die persischen, glatter, nicht so filzig wie die afrikanischen. Ich habe nicht ermitteln können, dafs sie eingesammelt würden, in Astrachan, Sarepta, Saratow und anderen an der Wolga gelegenen Städten geschieht es nicht, die Kirgisen aber und Kalmücken kennen ihren Werth nicht und sind auch zu faul hiezu.

4. Anisöl und Kümmelöl.

Anis wird in einigen Provinzen des südlichen Rufslands,

z. E. im Gouvernement Orel, in grofser Menge angebaut und daselbst auch sogleich das Oel destillirt. Es werden jährlich nicht selten über 4000 Pfd. *Anisöl* ausgeführt. Selten oder nie ist jedoch der Anissaamen ein Exportartikel. Durch den Landtransport bis nach St. Petersburg wird er vertheuert, auch sind die Körner kleiner als die, welche in Thüringen gebaut werden.

Kümmelöl wird auch ausgeführt, jedoch in geringeren Quantitäten als Anisöl. Kümmelsaamen wird selten exportirt.

5. *Castoreum.*

Man unterscheidet bekanntermafsen im Handel zwei Bibergeilsorten, *russisches* oder *sibirisches Castoreum* und *englisches* oden *canadisches.*

Das russische Castoreum ist jetzt überaus selten geworden. Aus Sibirien wird es nur noch in sehr kleinen Parthieen gebracht und aus Polen bringen hin und wieder polnische Juden einzelne Beutel nach Moskau, so dafs man gegenwärtig das Pfund mit 320 Rubl. S. M. und noch höher bezahlt. Nach Nischnei Nowgorod wird *bucharisches Castoreum* zum Markte gebracht, das, wenn es gut ist, dem sibirischen an durchdringendem Geruch und andern Eigenschaften nicht nachsteht und wohlfeiler ist. Es kömmt in gröfsern Beuteln vor, die eine dickere Haut haben und noch mit den ansitzenden Fettbeuteln versehen sind. Es kommen Beutel von 12 bis 18 Unzen vor. Die Beutel sind nicht geräuchert, sondern äufserlich gesalzen, bisweilen so stark, dafs noch äufserlich Salz anhängt; sie sind deshalb auch äufserlich heller von Farbe als die *sibirischen*, die immer geräuchert vorkommen und darum eine braunschwarze Farbe haben. Die *sibirischen Castoreumbeutel sind klein* und *birnförmig, haben eine dünne Haut und kommen stets von den Fettbeuteln befreit und geräuchert vor.*

6. *Galbanum und Sagapen.*

Galbanum wird aus Persien über Astrachan nach Rufsland

Digitized by Google

gebracht, und über St. Petersburg in beträchtlichen Quantitäten wieder ausgeführt.

Die Droguisten in St. Petersburg öffnen die Originalpakkungen und sortiren den Inhalt, um den Wünschen ihrer Käufer entsprechen zu können. Die Namen Galbanum in granis, in sortis, in massis etc. werden sodann den ausgesuchten Qualitäten beigelegt. In den Originalpackungen kommen alle diese in den Preislisten angeführten Varietäten des Galbanums unter einander gemengt war. Bisweilen enthielt jedoch ein Colli meist sehr schöne Waare, während ein anderes in derselben Sendung eine viel geringere einschliefst.

Wie roh und unwissend bei der Einsammlung dieses wichtigen Arzneimittels in Persien zu Werk gegangen wird, ergiebt sich unter andern auch daraus, dafs nicht nur unter 20 bis 30 Colli Galbanum 2, 3, auch 4 Colli vorkommen, *die kein Galbanum, sondern statt dessen Sagapen enthalten, das für sich unter diesem Namen niemals eingeführt wird*, sondern stets als Galbanum bezeichnet unter den Galbanumpackungen sich befindet. Dyrfsen hat mir versichert, dafs nicht selten sogar in ein und demselben Colli sich Galbanum und Sagapen befand. Das Oeffnen und Untersuchen der Originalpackungen in St. Petersburg ist darum sehr dankenswerth.

Bei meiner Anwesenheit in Astrachan, im Sommer 1834 *) lag in einer Bude des persischen Kaufhofs auch eine Parthie Galbanum zum Verkaufe. Es war in Thierhäute, die behaarte Seite nach innen gepackt, und diese waren wieder in Matten eingenäht und mit Stricken umschnürt. Diese Packungen hatten die Gestalt grofser runder Kuchen, von drei Fufs Durchmesser und ein Fufs Dicke. Das Gewicht eines solchen Ballen mochte wohl 60 — 80 Pfd. betragen; es waren wohl einige dreifsig solcher Ballen daselbst aufgestapelt und einer derselben war geöffnet, um seinen Inhalt sehen und prüfen

*) Göbel's Reise in die Steppen des südlichen Rufslands I. B. S. 164.

zu können. Das Galbanum war von der im Handel vorkommenden weichen Sorte, von gelblichbrauner Farbe, ohne beigemengte Körner, aber von ausgezeichnet durchdringendem Geruch. Der Verkauf dieser Drogue geschieht hier auf eigenthümliche Weise. Der Käufer hat nämlich das Recht, einen beliebigen Ballen aufzuschneiden, den Inhalt zu prüfen und hiernach sein Gebot zu machen. Die übrigen Ballen dürfen erst nach abgeschlossenem Kaufe geöffnet werden, und der Vortheil und Nachtheil, je nachdem dieselben bessere oder geringere Qualitäten enthalten, fällt dem Käufer zu. Niemals werden einzelne Ballen verkauft; kömmt ein Transport an, so mufs stets die ganze Quantität verkauft werden. Der Verkäufer in Astrachan, der blofs Commissionär ist, Armenier, kennt eben so wenig wie der Käufer die Beschaffenheit der in den uneröffneten Säcken befindlichen Waare. Hieraus erklärt sich das oben angeführte Vorkommen des Sagepens unter einer Anzahl solcher Waarenballen. Der Preis für das damals dort lagernde Galbanum war gering, nämlich 2 Rub. 82 Kopeken S. M. fürs Pud (= 40 Pfd.), also 7 Kop. S. circa 2½ Silbergroschen fürs Pfund.

Ammoniac wird ebenfalls aus Persien über Astrachan eingeführt. Asa foetida jedoch niemals. Es wird für Rufsland stets aus England bezogen.

7. *Rhabarberwurzeln.*

Die Rhabarber, welche in den Apotheken geführt werden soll, stammt aus China und man unterscheidet im Handel zwei Sorten *chinesische* Rhabarber. Die eine Sorte wird *russische, moskowitische* oder *sibirische Rhabarber*, die andere aber *ostindische, chinesische, dänische, holländische etc.* Rhabarber genannt. Die letztere gelangt aus Canton durch Schiffe verschiedener Nationen, jedoch am häufigsten durch englische nach Europa und bekommt so die verschiedenen Beinamen. Es ist dies bekannt; eben so, dafs die sibirische oder russische Rhabarber über Kjachta nach Rufsland gebracht und von Moskau

und St. Petersburg nach andern Ländern hin verkauft wird. Ich werde in dem Nachstehenden die Rhabarber, welche aus China über Kjachta nach Rufsland geht, *russische Rhabarber*, diejenige aber, welche über Canton durch Ostindienfahrer nach Europa gebracht wird, *ostindische Rhabarber* nennen, um unnütze Wiederholungen zu vermeiden.

Es besteht zwischen Rufsland und China ein Handelsvertrag, nach welchem die chinesische Regierung jährlich eine bestimmte Gewichtsmenge Rhabarber von einer bestimmten Beschaffenheit nach Kjachta zu senden hat, wo sie von russischen Beamten empfangen wird, wogegen wieder von Seite Rufslands eine bestimmte Anzahl Pelzwerk von bestimmter Qualität an chinesische Beamte verabfolgt wird. Früher lieferte China jährlich 1000 Pud, jetzt aber kann es nur 500 Pud Rhabarber von der Beschaffenheit, wie sie von Rufsland verlangt und angenommen wird, liefern.

Behufs der Ablieferung dieser Rhabarber nach Kjachta, erlassen die Gouverneure der Provinzen, in welchen die Rhabarber wächst, laut höheren Befehls von Peckin, öffentliche Aufforderungen zu Rhabarberlieferungen und schliefsen mit einzelnen Lieferanten Contracte über den Preis ab. Diese Lieferanten schaffen die aufgekaufte Rhabarber nach Kjachta, wo sie nach erfolgter Ablieferung eine Bescheinigung über die Quantität erhalten, die sie ihrem Gouverneur bringen und von diesem hierauf die laut Contract festgesetzte Bezahlung empfangen.

In Kjachta wird die angebrachte Rhabarber von russischen Beamten sorgfältig untersucht, einzelne verdächtige Stücke werden angebohrt, um die innere Beschaffenheit der Wurzeln zu erforschen. Sie wird von allem Fremdartigen befreit, nochmals geschält und abgefeilt, die ausgeschossenen Stücke, sowie die Schalen und Abfälle gehören den Chinesen, die die ausgeworfenen Stücke wieder mit nach China zurücknehmen, während die Schalen und kleinen Abfälle verbrannt werden. So kömmt es denn, dafs

von einer bestimmten Quantität angeführter Rhabarber, ich will z. E. annehmen von 1000 Pfd. oft 200 bis 300 Pfd. abfallen, je nachdem die angebrachte Rhabarber schon mehr oder weniger sorgfältig vorher behandelt und ausgesucht worden war.

In Kjachta wird diese Rhabarber nun verpackt, nach Moskau und St. Petersburg versendet, und daselbst bis zum Verkaufe in den Magazinen der Kronsapotheken aufbewahrt. Man packt in Kjachta die Rhabarber in gefugte und geleimte, inwendig gehobelte Bretterkisten so fest ein, wobei man die gröfsern Stücke nach Aufsen hin legt und mit den kleinern alle Zwischenräume ausfüllt, dafs es unmöglich ist, die in einer solchen Kiste befindliche Rhabarber, wenn man sie herausgenommen hat, wieder in dieselbe Kiste zu bringen. Aeufserlich werden diese Kisten mit Pech übergossen, dann mit rohen Häuten überzogen, die behaarte Seite auf und in dem Peche liegend, die glatte Seite nach aufsen gekehrt, so dafs, man kann wohl sagen, durch diese Packungsweise ein luftdichter Verschlufs bewirkt wird. Es enthält eine solche Kiste circa 5 Pud (1 Pud = 40 Pfd.). Herr Dyrsen kaufte, nebenbei gesagt, im Jahre 1830 auf einmal gegen 800 solcher Rhabarberkisten, deren Inhalt er nach allen Ländern hin weiter versendete.

Die *russische* Rhabarber ist entschieden besser als die *ostindische*. Sie ist gesund und im Innern unverdorben. Dafs sich dieselbe auszeichne durch besondere Form der Stücke, dafs alle einzelnen Stücke mit Bohrlöchern versehen seyen, wie hie und da angegeben wird, ist Fabel. Sie bildet in den Kisten ein Gemenge von grofsen und kleinen, flachen, runden, und unbestimmt eckigen, von durchbohrten, angebohrten und völlig unversehrten glatten Stücken. Ihre Farbe ist eine gelbröthliche, ihre Bruchfläche zeigt die bekannte schöne, roth und weifs marmorirte Beschaffenheit.

Die Angabe der Schriftsteller, es werde für den kaiserlich russischen Hof nur eine weifse Rhabarber gebraucht, die man

von *Rheum leucorrhizum* Pallas ableitet, sind ebenfalls unbegründet. Für den kaiserlichen Hof wird auch nur die eben beschriebene Rhabarber angewendet, dafs man gesunde, schöne Wurzeln aussucht, versteht sich von selbst. Das von Joh. v. Sievers in der saangorischen Steppe gefundene Rheum leucorrhizum Pallas, das er Rheum nanum nannte, wurde später auch wieder vom Dr. Meyer daselbst angetroffen. Die Wurzel dieser Pflanze ist ästig, weifs und besitzt einen faden, schleimigen, keineswegs rhabarberähnlichen Geschmack. Die wahre Rhabarberpflanze ist wohl *Rheum australe* Don oder *Rheum Emodi* Wallich, die am Himalayagebirge wächst. Ich mufs darum hier auch einen Irthum berichtigen, der sich in meiner Waarenkunde Bd. II. S. 1. in Beziehung auf Fig. 1. jedoch ohne meine Schuld befindet. Als ich die Vocation nach Dorpat angenommen hatte, konnte ich jenes mir so lieb gewordene Werk nicht fortsetzen und Herr Professor Kunze hatte die Fortsetzung zu übernehmen die Güte. Ihm übergab ich auch die bereits fertigen Zeichnungen der verschiedenen Rhabarberwurzeln, unter welchen ich die auf Taf. I. Fig. 1. a., b. und c. abgebildeten Stücke mit der Signatur *„feinste geschälte russische Rhabarber"* versehen katte, wie Hr. Prof. Kunze auch S. 1. des II. Bds. ganz richtig angiebt. Eine weitere Beschreibung und Ableitung dieser Rhabarber hatte ich jedoch nicht angeführt. Sie stammt nicht, wie dort angegeben ist, von Rheum leucorrhizum ab, sondern ist von der andern russischen Rhabarber in nichts verschieden, als dafs sie auffallend weifs mit roth gesprenkelt und marmorirt ist, wie auch die Abbildung zeigt und wie an dem Originalstück, das ich noch besitze, wahrgenommen werden kann.

Die *ostindische Rhabarber* wird in denselben Provinzen gesammelt, in welchen die *russische* gewonnen wird. Die Einsammlung der Rhabarber unterliegt keiner Beschränkung von Seiten der chinesischen Regierung; diese kümmert sich eben so wenig auch um den Rhabarberhandel, der von Privatpersonen

Digitized by Google

nach Canton getrieben wird. Die Privateigenthümer von Rhabarberquantitäten verkaufen diese zu ihren beliebigen Preisen an Ostindienfahrer, an Amerikaner, Holländer, Dänen u. s. w. unter welchen jedoch die Engländer am meisten aufkaufen.

Diese *ostindische* Rhabarber steht der *russischen* bedeutend an Güte nach, sie ist ein Aggregat von bessern und schlechtern Stücken, die wenn sie völlig gesund und gut erhalten sind, sich dennoch dadurch wesentlich von der russischen unterscheiden, dafs sie nicht besonders wie die russischen ausgesucht und nochmals geschält wurden, wodurch von letzterer alles fremdartige und die letzten Ueberreste der Rindensubstanz entfernt wurden. Die ostindische Rhabarber darf auch nach Rufsland nicht eingeführt werden.

Aus Rufsland kömmt also nur sorgfältig geschälte und besonders ausgesuchte Rhabarber; aus Canton wird Rhabarber ausgeführt, wie sie von den Chinesen dahin gebracht worden war, von guter und schlechter Beschaffenheit, daher die Bezeichnung der Handelsrhabarber „halb und ganz mundirte Rhabarber.“ Dafs der Seetransport nicht selten Einflufs auf ihre Beschaffenheit ausübt, bedarf kaum der Erwähnung.

Aus dem Angeführten ergiebt sich auch, warum die *russische* Rhabarber besser, aber auch theurer als die *ostindische* ist und warum sie dieser vorgezogen wird.

Bisweilen bringen die Bucharen über Troitzt etwas Rhabarbar nach Rufsland, sie ist jedoch von schlechter Beschaffenheit, nachläfsig geschält, mit grofsen Bohrlöchern versehen und leicht; daher der Name *bucharische Rhabarber.*

In den Kirgisensteppen fand ich *Rheum caspium* Pallasii in ungeheurer Menge. Besonders war die Steppe am nördlichen Ufer des kaspischen Meeres, in der Gegend des Arsargar und Tschaptschatschi reichlich damit bedeckt. Schon in der Mitte des Juni im Sommer 1834, wo ich mich in jenen Gegenden befand, war der Saame reif, die hohen Rhabarberstauden waren

abgestorben und wurden nicht selten in grofser Menge von Wirbelwinden ergriffen und in hohe wirbelnde Säulen gestaltet, die in der Steppe umherwanderten, unsern Blicken einige Zeit ein herrliches Schauspiel gewährten, dann in der Luft als kleine Punkte verschwanden, an andern Orten niederfielen und das Spiel wohl von neuem begannen. Die Wurzeln dieser Rharbarberpflanze sind armsdick, fleischig und zeigen, getrocknet die Beschaffenheit der sogenannten französischen Rhabarber. Es sind gelblich rothe Stücke, die auf der Bruchfläche *ein mit weifsen und rothen Streifen engdurchzogenes Feld zeigen.* Ihr Geschmack ist sehr adstringirend, sie ist überhaupt wesentlich verschieden von *der chinesischen* Rhabarber.

Ueber die einfachen und doppelten Cyanverbindungen des Goldes;

von *C. Himly* in Göttingen.

(Fortsetzung von S. 157. dieses Bandes.)

Goldcyanid. (Au_2 Cy_6).

Das Goldcyanid läfst sich zwar durch alle stärkeren Säuren aus dem weiter unten näher zu beschreibenden Kaliumgoldcyanid abscheiden, jedoch liefert folgendes Verfahren dasselbe am leichtesten vollkommen rein. Löst man reines Kaliumgoldcyanid in Wasser auf, und versetzt diese Auflösung mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd, so scheidet sich sogleich ein käsiger weifser Niederschlag aus, welcher eine Doppelverbindung von Cyansilber und Goldcyanid ist; und in der abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich, aufser dem überschüssig zugesetzten salpetersauren Silberoxyd, nur salpetersaures Kali. Der abfiltrirte Niederschlag ist vollkommen unlöslich in Wasser, und läfst sich daher ganz rein auswaschen. Darauf wird derselbe mit Wasser an-

Digitized by Google

gerührt, eine zur völligen Zersetzung nicht hinreichende Quantität Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und damit öfter umgerührt. Will man gleichzeitig, um die Zersetzung zu befördern, Wärme anwenden, so darf dieselbe nur sehr gering seyn, weil bei noch überschüssiger Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen das Goldcyanid leicht unter Blausäureentwicklung in Goldcyanür übergeht. Dieses läfst sich an der eintretenden gelben Färbung sogleich erkennen. Wird nun die aufser Goldcyanid vielleicht noch Chlorwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit neben Schwefelsäure und Aetzkalk im luftleeren Raume zur Trocknifs verdunstet, so erhält man das Goldcyanid als eine weifse, sehr unvollkommen krystallisirte Salzmasse, welche in der Regel noch durch kleine Mengen Goldcyanür gelblicht gefärbt ist. Wird es darauf in der geringsten Menge Wassers oder Alkohols aufgelöst und vom Goldcyanür abfiltrirt, so krystallisirt es bei spontaner Verdunstung oder im luftleeren Raume in schönen, blättrigen und tafelförmigen Krystallen. Wendet man zur Verdunstung künstliche Wärme an, so wird immer ein kleiner Theil davon zu Goldcyanür reducirt, und bei Anwendung des Alkohols als Lösungsmittel entwickelt sich dabei ein kleine Menge Aethylcyanür.

Das Goldcyanid wurde ferner noch dargestellt durch Vermischen des Kaliumgoldcyanids mit Kieselfluorwasserstoffsäure, sehr langsames Verdunsten bis zur Trocknifs und Ausziehen mit absolutem Alkohol, wobei das gebildete Fluorkieselkalium zurückbleibt.

Das Goldcyanid krystallisirt oft in grofsen Blättern und Tafeln, welche dem regulären Krystallisationssystem nicht anzugehören scheinen. Es ist in jeder Menge Wassers leicht auflöslich, ohne dabei jedoch aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen.

Fast ebenso leicht auflöslich ist dasselbe in absolutem Alkohol und Aether.

Wird die wässrige Auflösung desselben im Wasserbade ver-

dunstet, so zersetzt sich ein Theil desselben, indem Goldcyanür gebildet wird, welches dann die übrige noch unzersetzte Masse gelb färbt. Durch Alkohol und Wasser läfst sich jedoch der gröfste Theil desselben unverändert ausziehen.

Das Goldcyanid enthält Krystallwasser, und verhält sich daher beim Erhitzen ähnlich wie andere wasserhaltige Cyanüre. Schon bei mäfsiger Hitze entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure, während eine niedrigere Cyanverbindung entsteht; bei steigender Temperatur entwickelt sich sodann Cyangas, und es bleibt endlich ein Kohlengold zurück, welches an der Luft sehr leicht zu reinem Gold verbrennt. Schon bei 50° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser. Oxalsäure bewirkt selbst bei anhaltendem Kochen keine Reduction.

Mit schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt sich besonders beim Kochen ein gelblichter Niederschlag.

Quecksilberchlorid bringt weder in der Kälte, noch in der Wärme einem Niederschlag hervor.

Salpetersaures Quecksilberoxydul ebenfalls wohl in der Kälte, beim Kochen aber scheidet sich Goldcyanür aus, während sich gleichzeitig Quecksilbercyanid bildet.

Eine ähnliche Reduction bringt beim Kochen das Quecksilberoxyd hervor. Es wird Goldcyanür ausgeschieden und Quecksilbercyanid bleibt in Auflösung.

Analyse.

0,522 Grm. krystallisirtes Goldcyanid, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Zutritte der Luft verbrannt 0,3125 Grm. Gold = 59,885 pCt. Dieses stimmt mit folgender berechneten Zusammensetzung sehr gut überein.

	berechnet.			gefunden.
1 Aeq. Gold	2486,030	—	59,895	— 59,885
3 Aeq. Cyan	989,736	—	23,846	
6 At. Wasser	674,880	—	16,259	
1 At. $Au_2 Cy_6$ + 6 aq. .	4150,646	—	100,000.	

Der im Wasser enthaltene Wasserstoff würde gerade hinreichen, um die Hälfte des Cyans in Cyanwasserstoff zu verwandeln, und der Sauerstoff desselben könnte gerade die Hälfte des Goldes oxydiren.

Das wasserfreie Goldcyanid würde bestehen aus:

1 Aeq. Gold	2486,030	—	71,525 pCt.
3 Aeq. Cyan	989,736	—	28,475 pCt.
1 At. $Au_2 Cy_6$	3475,766	—	100,000.

Kaliumgoldcyanid. ($K Cy_2 + Au_2 Cy_6$.)

Das Kaliumgoldcyanid läfst sich am leichtesten auf folgende Weise darstellen. 35 Theile Gold werden in möglichst neutrales Goldchlorid verwandelt, in Wasser aufgelöst, und nach und nach in eine erhitzte Auflösung von 46 Theilen reinen Cyankaliums in wenig Wasser eingegossen. Augenblicklich sieht man die gelbe Farbe des Goldchlorids verschwinden, und beim Erkalten scheidet sich, wenn man nur sehr wenig Wasser zu den Auflösungen verwendet hat, das Kaliumgoldcyanid in schönen grofsen tafelförmigen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren kann es leicht gereinigt werden.

Das in der Mutterlauge verbleibende Gold läfst sich durch Versetzen mit fünffach Schwefelkalium und sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, als Goldsulfid leicht wieder gewinnen.

Das Kaliumgoldcyanid krystallisirt sehr leicht und kann in sehr schönen und grofsen tafelförmigen Krystallen erhalten werden, die jedoch unter Verlust von Krystallwallwasser an der Luft bald michweifs werden. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren sie ihr Wasser vollständig.

Wird das Salz bei abgeschlossener Luft gelinde erhitzt, so giebt es Cyan ab und es bildet sich das früher schon beschriebene Kaliumgoldcyanür, welches sich leicht daraus erkennen läfst, dafs Säuren beim Erhitzen unter Blausäureentwicklung gelbes Goldcyanür niederschlagen. Uebrigens läfst sich das Salz

Digitized by Google

ohne Luftzutritt nur durch sehr lange fortgesetztes Glühen schwierig vollständig zersetzen.

Quecksilberchlorid bringt in der wässrigen Auflösung des Kaliumgoldcyanids keinen Niederschlag hervor, da sich dabei nur Quecksilbercyanid auf Kosten des Cyankaliums bildet und das in jeder Menge auflösliche Goldcyanid in Auflösung bleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt besonders durch Kochen einen gelblichten Niederschlag.

Durch salpetersaures Silberoxyd wird es vollständig gefällt, indem Silbercyanidgold sich als ein käsiger, am Lichte sich dunkler färbender Niederschlag abscheidet. Derselbe ist nicht in Salpetersäure, aber in Ammoniak auflöslich.

Analyse.

0,822 Grm. wasserfreies, bei 150° C. getrocknetes und über Schwefelsäure im luftleeren Raume erhaltenes Salz wurden in einem Platintiegel in einer geringen Menge Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure versetzt, zur Trocknifs verdunstet und dann bis zur völligen Zersetzung des gebildeten zweifach schwefelsauren Kalis auf gehörige Weise erhitzt. Aus dem erhaltenen Rückstande zog Wasser 0,21 Grm. schwefelsaures Kali aus; diese entsprechen 25,55 pCt. = 11,47 Kalium.

Ungelöst verblieb 0,47 Grm. Gold = 57,177 pCt. Wird das Cyan aus dem Verlust berechnet, so beträgt dasselbe 31,353 pCt. Dieses stimmt mit folgender Berechnung überein.

	berechnet.		gefunden.
2 At. Gold	2486,03 —	57,874 pCt.	57,177 pCt.
1 „ Kalium	489,92 —	11,405 „	11,470 „
8 „ Cyan	1319,65 —	30,721 „	31,353 „
1 „ $Ka\,Cy_2 + Au_4\,Cy_6$	4295,60 —	100,000 „	100,000 „

Um den Wassergehalt zu bestimmen, wurden 2,240 Grm. mit absolutem Alkohol gewaschenes lufttrockenes Salz im fein zerriebenem Zustande 24 Stunden lang im luftleeren Raume über

Schwefelsäure erhalten, wodurch ein Gewichtsverlust von 0,084 eingetreten war. Wurde das Salz sodann bis 180° C. längere Zeit über erwärmt gehalten, so vermehrte sich derselbe nicht weiter. Demnach beträgt der Wassergehalt 3,755 pCt. Da der Wassergehalt sich nur auf 1½ Atom berechnen läfst, so wurde die Wasserbestimmung auf ähnliche Weise wiederholt; jedoch dasselbe Resultat erhalten.

Das Kaliumgoldcyanid mit Krystallwasser würde also auf folgende Weise zusammengesetzt seyn:

	berechnet.		gefunden.
1 At. $Au_2\ Cy_6$	3475,77	—	77,856
1 „ $Ka\ Cy_2$	819,83	—	18,365
1½ „ aq.	168,72	—	3,779 3,755.
1 „ $Ka\ Cy_2 + Au_2\ Cy_6 + 1½$ aq.	4464,32	—	100,000.

Ammoniumgoldcyanür. ($N_2\ H_8\ Cy_2 + Au_2\ C_2$.)

Wenn man eine gesättigte Auflösung von Kaliumgoldcyanür mit einer ebenfalls gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak vermischt, und sodann eine hinreichende Quantität absoluten Alkohol hinzusetzt, so schlägt sich das durch einfache Zersetzung der Salze gebildete schwefelsaure Kali, so wie auch das überschüssig zugesetzte schwefelsaure Ammoniak nieder, während das gebildete Ammoniumgoldcyanür im Alkohol aufgelöst bleibt. Bei der Verdunstung des Lösungsmittels bleibt das neugebildete Salz als eine aus sehr kleinen Krystallen bestehende Salzkruste zurück.

Das Ammoniumgoldcyanür ist ungefärbt, besitzt einen starken Metallgeschmack. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wie auch in Alkohol, ist dagegen fast ganz unlöslich in Aether.

Es enthält kein Wasser und zersetzt sich beim Erhitzen schon zwischen 200° C. und 250° C. in sich verflüchtigendes Cyanammonium und zurückbleibendes Goldcyanür, an welchem unter dem Mikroskope noch die Form des Doppelsalzes zu erkennen ist.

Analyse.

0,77 Grm. trockenes Salz wurden bei einer Temperatur von 200° C. bis 250° C. so lange erhalten, bis bei wiederholten Wägungen keine Gewichtsverminderung mehr eintrat. Der durch das verdampfte Cyanammonium entstandene Gewichtsverlust betrug 0,124 Grm. = 16,104 pCt. Der aus Goldcyanür bestehende Rückstand gab beim Zutritt der Luft geglüht 0,567 Grm. Gold. Es entsprechen also 0,77 Ammoniumgoldcyanür 0,567 Gold = 73,64 pCt.

Diese Resultate stimmen mit folgender berechneten Zusammensetzung:

	berechnet.		erhalten.
2 At. Ammonium	226,95 —	6,729 pCt.	
2 „ Gold	2486,03 —	73,708 „	73,64.
4 „ Cyan	659,82 —	19,563 „	
1 „ Ammoniumgoldcyanür .	3372,80 —	100,000 „	

Das Doppelsalz hat also folgende Zusammensetzung:

1 At. $N_2 H_8 Cy_2$	556,87 —	16,511 pCt.
1 „ $Au_2 Cy_2$	2815,93 —	83,489 „
1 „ $N_2 H_8 Cy_2 + Au_2 Cy_2$.	3372,80 —	100,000 „

Ammoniumgoldcyanid. ($N_2 H_8 Cy_2 + Au_2 Cy_6$.)

Eine wässrige Auflösung von Cyanammonium wurde durch Destillation von Kaliumeisencyanür, Salmiak und Wasser dargestellt, und darauf Goldoxydhydrat in dieselbe nach und nach eingetragen. Dasselbe löste sich sogleich ohne Färbung im Cyanammonium auf. Es wurde Goldoxyd bis zur völligen Sättigung hinzugefügt und darauf gelinde erwärmt, wobei sich viel Ammoniak entwickelte. Als darauf die wasserklare filtrirte Auflösung im Wasserbade zur Trocknifs verdunstet wurde, fingen sehr bald die Wände des Gefäfses und die Oberfläche der Flüssigkeit sich mit einer rostgelben Substanz zu überziehen, wodurch die Flüssigkeit vollkommen das Ansehen erhielt, wie es sich beim Abdunsten eines eisenhaltigen Mineralwassers stets zeigt. Der gesammte erhaltene trockene Rückstand wird nun mit Wasser aus-

gezogen, bei dessen spontaner Verdunstung des Ammoniumgoldcyanid in grofsen vier- und sechsseitigen Tafeln krystallisirte.

Das Ammoniumgoldcyanid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht auflöslich; in Aether dagegen so gut wie unauflöslich.

Werden die wasserklaren Krystalle bis 100° C. erhitzt, so werden sie milchweifs; bei stärkerer Hitze sodann gelb, indem Cyanammonium fortgeht, und sich überhaupt die Producte des erhitzten Cyanammoniums erzeugen; endlich bleibt beim Luftzutritt geglüht reines Gold zurück.

Analyse.

Einige klare vollkommene lufttrockene Krystalle, wurden im gröblich gepulverten Zustande, so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Gewichtsverminderung mehr eintrat. 0,356 Grm. des Salzes auf diese Weise behandelt, verloren 0,018 = 5,056 pCt.

Ferner hinterliefsen 0,356 Grm. geglüht 0,209 Gold = 58,708 pCt. = 82,081 $Au_2\ Cy_6$.

Diese Resultate stimmen mit folgender atomistischen Berechnung:

1 At. Goldcyanid	3475,766	—	81,637
1 „ Cyanammonium	556,870	—	13,080
2 „ Wasser	224,960	—	5,283
1 „ $N_2\ H_8\ Cy_2 + Au_2\ Cy_6 + 2$ aq. .	4257,596	—	100,000.

Was den oben erwähnten rostgelben Körper anbelangt, so ist derselbe unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und verpufft beim Erhitzen sehr schwach; er scheint ein Goldoxydammoniak zu seyn. Es scheint mir wahrscheinlich, dafs neben dem Ammonium-Goldcyanid sich zugleich ein cyansaures Salz erzeugt; wodurch dann beim Erhitzen Kohlensäure und Goldoxydammoniak entstehen könnte.

Bei der früher erwähnten Darstellung des Kaliumgoldcyanürs mufs sich ebenfalls ein cyansaures Salz bilden, welches dann, beim Abdampfen sich zersetzend, die Ursache der Ammoniak-

entwicklung ist, welche sich selbst dann beim Abdampfen der Flüssigkeit zeigt, wenn man zur Darstellung nicht Knallgold, sondern Goldoxyd anwendet.

Aus 2 Au + 3 O + 3 KCy_2 würde werden: $Au_2 Cy_2$ + KCy_2 + KO, Cy_2O + KO.

Vermischte Notizen;

von Prof. *Otto*.

1. Neues Vorkommen des Selens*).

Die grofsen Quantitäten schwefliger Säure, welche beim Rösten der Erze des Rammelsbergs auf der Okerhütte ungenützt verlohren gingen, hat man seit einiger Zeit zur Gewinnung von Schwefelsäure verwendet. Gegen 3000 Ctr. Schwefelsäure sind im verflossenen Jahre aus der Bleikammer zu Oker hervorgegangen. In der ersten Abtheilung der Bleikammer findet sich ein höchst zarter röthlicher Schlamm, welcher theils mechanisch übergerissene Theile und verflüchtigte Bestandtheile der Erze, theils Producte enthält, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diese entstanden sind. Durch die Güte des Herrn Apotheker Sandorfy in Harzburg erhielt ich eine Probe dieses Schlammes mit dem Bemerken, dafs der Geruch, welchen derselbe vor dem Löthrohre verbreite, auf einen Gehalt an Selen deute. Die Untersuchung des Schlammes hat diese Bemerkung bestätigt, ich habe aus 500 Grm. desselben ungefähr 20 Grm. (aus einem Pfunde 5 bis 6 Quentchen) Selen erhalten, und es ist derselbe daher als eine neue interessante Quelle dieses sel-

*) Herr Professor Dr. Otto hat die Güte gehabt, mir eine sehr schöne Probe des von ihm nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Selens zu übersenden, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.
J. L.

tenen Körpers zu betrachten, welchen bekanntlich Berzelius ebenfalls in dem Schlamme einer Schwefelsäurefabrik zu Gripshelm entdeckte. Indem ich einen ausführlichen Bericht nach der Umarbeitung einer gröfseren Menge des Schlammes, welche ich durch die Güte der herzogl. Berg- und Hüttendirection erhalten werde, abzustatten mir vorbehalte, erlaube ich mir für jetzt nur die folgenden Mittheilungen zu machen. Ich habe in dem Schlamme bis jetzt aufser Selen und Schwefel, nicht unbeträchtliche Mengen von Quecksilber und Antimon, nur wenig Zink, ferner viel Kupfer und Eisen und sehr viel Blei gefunden, die letzten zum gröfsten Theil als schwefelsaure Salze, indem Wasser aus dem Schlamme schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd in Menge aufnimmt. Die Schwefelsäure, mit welcher der Schlamm durchdrungen ist, enthält Arsen. Wenn man den mit Wasser ausgelaugten Schlamm, nachdem er getrocknet, mit Königswasser und etwas Schwefelsäure digerirt, die Säuren zuletzt durch Verdampfen zum gröfsten Theile entfernt, und den Rückstand mit Wasser behandelt, so erhält man eine Auflösung, aus welcher schwefligsaures Ammoniak einen weifsen oder fleischfarbenen Niederschlag fällt. Dieser Niederschlag enthält alles Quecksilber, er enthält Chlor und beträchtliche Mengen von Selen *). Nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags fällt auf Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak kein Selen nieder, selbst auch dann noch nicht, wenn man mit Salzsäure sehr stark ansäuert, aber der dunkelrothe Niederschlag von Selen kommt sofort zum Vorschein, wenn man concentrirte Schwefelsäure hinzufügt. Die concentrirte Schwefelsäure ist in Verbindung mit schwefligsaurem Ammoniak das empfindlichste Reagens auf Selen und das beste Abscheidungsmittel desselben.

---

*) Man kann diesen interessanten Niederschlag sehr leicht direct darstellen, indem man zu einer mit schwefligsaurem Ammoniak erhitzten Lösung von Quecksilbersublimat eine Auflösung von seleniger Säure giebt.

Digitized by Google

Wird das Filter mit dem voluminösen rothen Niederschlage von Selen noch ganz feucht in Fliefspapier eingeschlagen, in den Trockenofen gebracht, so findet man nach kurzer Zeit, und während das Papier noch vollkommen nafs ist und Wasserdampf ausgiebt, anstatt des rothen hydratischen Niederschlags, mehrere auf ein höchst kleines Volumen reducirte Massen von Selen, welche ganz das Ansehn eines Metalles haben, und welche kein Wasser enthalten. Es stöfst also das hydratische Selen bei einer gewissen Temperatur das Wasser plötzlich aus, ohngeachtet es ganz von Feuchtigkeit umgeben ist, es findet keineswegs hierbei ein Austrocknen durch Verdunstung statt. Wenn man die Fällung des Selens heifs ausführt, erhält man bekanntlich ebenfalls nicht den hydratischen leichten rothen Niederschlag, sondern einen schweren dunkeln Niederschlag.

Bei den mannigfaltigen Versuchen, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung des fraglichen Schlammes, mit Selen und dessen Verbindungen angestellt habe, ist meine Ansicht, dafs das Selen in die Reihe der nicht metallischen Körper neben Schwefel zu stellen sey, wirklich etwas wankend geworden. Ich versuchte aus der Quecksilber enthaltenden Lösung der selenigen Säure das erstere Metall durch Kupfer zu fällen, fand aber, dafs von dem Kupfer vorzugsweise das Selen abgeschieden wurde.

---

2. Unterscheidung des Zinks vom Mangan in Auflösungen, welche Ammoniaksalze enthalten.

Ich suchte nach einem Mittel, um in Auflösungen, welche Ammoniaksalze in so reichlicher Menge enthalten, dafs die Alkalien und kohlensauren Alkalien gar keine, oder doch nicht mehr sichere, Reactionen geben, das Zink vom Mangan zu unterscheiden, und zwar kam es für den Zweck, für welchen ich dies Mittel suchte, darauf an, schnell bestimmen zu können, dafs Zink und nicht Mangan in einer Auflösung vorhanden sey. Ein

verschiedenes Verhalten der durch Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoffammoniak in Zinkoxyd- und Manganoxydullösungen entstandenen Niederschläge mufste natürlich gefunden werden. Fällt man die Auflösungen von Manganchlorür und Chlorzink durch Blutlaugensalz, so löst sich der in der Manganlösung entstandene Niederschlag, wie es schon Wackenroder in seiner Tabelle anführt, leicht auf Zusatz von Salzsäure wieder auf, während der in der Zinklösung entstandene Niederschlag so gut wie unlöslich in Salzsäure ist. Wenn man aber den Versuch mit Lösungen anstellt, welche Salmiak enthalten, so ergiebt sich ein anderes Resultat, es löst sich dann nämlich der durch Blutlaugensalz in der Manganlösung erzeugte Niederschlag ebenfalls nicht in Salzsäure auf. Und nicht allein Salmiak, vielleicht alle andere Salze, selbst ein Ueberschufs von Blutlaugensalz wirken so. Das Mittel zeigte sich also unbrauchbar. Wenn man an Salmiak reiche Auflösungen von Chlorzink und Manganchlorür durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch macht (eine Fällung entsteht natürlich unter diesen Umständen nicht), so entsteht auf Zusatz selbst sehr geringer Mengen von Schwefelwasserstoffwasser, in der Zinklösung sogleich der hydratisch weifse Niederschlag von Schwefelzink, während in der Manganlösung auf Zusatz von wenig Schwefelwasserstoffwasser gar kein Niederschlag entsteht und erst auf Zusatz einer gröfseren Menge desselben Schwefelmangan niederfällt. Fügt man dann concentrirten Essig hinzu, so löst sich der Niederschlag von Schwefelmangan sehr leicht auf, während der Niederschlag von Schwefelzink nicht gelöst wird. Das Mittel war also gefunden. Ich empfehle nochmals Schwefelwasserstoffwasser, nicht Schwefelwasserstoffammoniak zu nehmen, weil letzteres, da es doch immer Supersulfuret enthält, Veranlassung zu Täuschungen geben kann, indem auf Zusatz von Essigsäure natürlich Schwefel ausgeschieden wird. Will man z. B. das ferrum limatum auf einen Gehalt an Messing prüfen, so löst man dasselbe in Salpetersalzsäure, fällt durch einen Ueber-

Digitized by Google

schufs an Ammoniak das Eisenoxyd, säuert die Flüssigkeit dann an, entfernt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit, welche gewöhnlich eine noch hinreichende Menge an Schwefelwasserstoff enthält, Ammoniak hinzu. Entsteht ein weifser Niederschlag, welcher sich im concentrirten Essig nicht auflöst, so scheint mir die Gegenwart von Zink dargethan. — Wackenroder ist es, welcher vorzugsweise die Auflöslichkeit des Schwefelmangans in Essigsäure zur Scheidung des Mangans von anderen Metallen empfohlen hat.

---

3. Bemerkung zur Auffindung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen.

Um die Abscheidung des Arsens aus Speisen, Mageninhalt etc., nach verschiedenen Methoden zu zeigen, liefs ich auch einmal einem Gemische aus Kartoffeln und einem Eie, einen Gran arsenige Säure zusetzen, diese vergiftete Masse mit Kalilauge kochen, und nach erfolgter Auflösung durch Salzsäure ansäuern, wie es zur möglichst vollständigen Zertheilung der organischen Substanzen, namentlich vor dem Bekanntwerden der Marsh'schen Methode empfohlen wurde. Der in der sauren, filtrirten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas entstandene Niederschlag enthielt aber kein Arsen. Die Ursache wurde bald erkannt. Durch Einwirkung von Kalilauge auf Eiweifs und ähnliche Proteinkörper entsteht bekanntlich Schwefelkalium, dies wird bei dem Ansäuern zersetzt und das Arsen der arsenigen Säuren durch den Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen abgeschieden. Die Methode ist also unbrauchbar.

Ueber die Bildung von Schwefelsäure bei der Bereitung von Schwefelmilch;

von *E. Soubeiran.*

Man nimmt an, dafs sich bei der Reduction einiger Metalloxyde zu niedrigeren Oxydationsstufen mittelst Schwefelwasserstoff Wasser bilde und Schwefel absetze. Nach H. Rose bildet sich auch bisweilen unter denselben Umständen Schwefelsäure.

In einer kalten Eisenoxydlösung erzeugt sich durch Schwefelwasserstoff keine Schwefelsäure. In einer (kalten) Auflösung von Eisenchlorid, sie mag sauer oder neutral seyn, bringt Schwefelwasserstoff nur einen Absatz von Schwefel hervor; erhitzt man aber die Auflösung während des Hineinleitens von Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelsäure.

Diese Thatsache ist zu beachten, wenn man in einer Auflösung, die gleichzeitig Eisenoxydul enthält, die Quantität des Eisenoxyds aus der Menge des durch den Schwefelwasserstoff gefällten Schwefels bestimmen will. Man darf hierbei das Hineinleiten nur in der Kälte vornehmen.

Eine verdünnte Auflösung von neutralem chromsaurem Kali, mit Essigsäure oder Salzsäure vermischt, verhält sich ebenso, nur ist die Schwefelsäurebildung in der Wärme noch beträchtlicher.

In einer Auflösung von jodsaurem Kali oder Natron oder von bromsaurem Kali geht die Bildung von Schwefelsäure schon in der Kälte vor sich; in einer Auflösung von chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali dagegen entsteht weder in der Kälte noch beim Erhitzen Schwefelsäure.

(Journ. de pharm. III. S. T. I. p. 221.)

Digitized by Google

Bemerkungen zu einem Briefe des Herrn Laurent an die Redaktion des Journal de pharmacie.

Herr Laurent hat in seinem Interesse es für nöthig gehalten, eine Reklamation in Beziehung auf seine Arbeit über den Indigo in der Form eines Briefes an die Redaktion des Journals de pharm. (III. S. T. I. p. 460.) gelangen zu lassen; dieser Brief wird zwar kaum werth geachtet werden, in deutsche Journale überzugehen, allein er wird nichtsdestoweniger in Deutschland verbreitet und gelesen werden; ich habe es für zweckmäfsig gehalten, denselben mit einigen Bemerkungen zu begleiten, ohne dazu, wie ich ausdrücklich bemerke, in irgend einer Weise oder von irgend einer Person aufgefordert worden zu seyn.

Das Verfahren des Herrn Laurent ist der neuesten französischen Schule eigenthümlich, Niemand darf sich darüber wundern. Wenn die deutschen Journalredaktoren ihre Pflicht erfüllten, so würden unsere Nachbarn sehr schnell von der Neigung geheilt werden, sich auf Kosten fremder Arbeiten zu bereichern.

Der Brief des Herrn Laurent ist die gröbste Ungerechtigkeit gegen einen unserer ausgezeichnetsten und gewissenhaftesten Chemiker, die mir bis jetzt vorgekommen ist. Herr Erdmann beschäftigt sich seit drei Jahren, wie Jedermann weifs, unausgesetzt mit dem Indigo, in seiner meisterhaften Arbeit über die Zersetzungsprodukte desselben hat er Herrn Laurent den Weg gebahnt, ohne dessen Kenntnifs es ihm (Herrn Laurent) schwerlich gelungen seyn würde, sich in seiner späteren Arbeit zurecht zu finden. Ich bitte wohl zu beachten, dafs Herr Laurent mit allen Resultaten des Herrn Erdmann bekannt und vollkommen vertraut gewesen ist, ehe er seine eigne Untersuchung begonnen hat, und man kann sagen, dafs alle Entdeckungen des Hrn. Laurent in dem nämlichen Felde, von denen des Herrn Erdmann

Digitized by

bedingt und vorbereitet wurden, in der Art also, dafs sie höchst wahrscheinlich in der Form, die sie gegenwärtig haben, nicht existiren würden, wenn eine Arbeit, wie die des Herrn Erdmann, *der keinen Vorgänger hatte*, ihm nicht als Muster gedient hätte.

Ich kann aus brieflichen Mittheilungen des Herrn Erdmann darthun, dafs er sich unausgesetzt mit dem Indigo beschäftigte und eine Untersuchung der Oxydationsproducte des Indigos war auf eine ebenso natürliche Weise durch seine frühere Arbeit bedingt, wie die Untersuchung, die Herr Laurent darüber gemacht hat. Welches Recht hat nun Hr. Laurent diefs in Zweifel zu ziehen? Dieses Recht nimmt er, einer früheren Mittheilung wegen in Anspruch, die er der Akademie der Wissenschaften in Paris machte, allein ich kann versichern, dafs ich gleichzeitig mit Laurent's allgemeinen Resultaten die Nachricht von Hrn. Erdmann über die von ihm gemachten neuen Entdeckungen erhielt. In Deutschland ist man aber nicht gewohnt auf unbeendigte Arbeiten Prioritätsansprüche zu gründen, so wie diefs jeden Tag in Paris geschieht.

Es ist diefs nicht das erstemal, dafs Herr Laurent eine deutsche Entdeckung zu seinem Eigenthume macht. Ich erinnere an seine Arbeit über die Phenylreihe, in welcher er einige interessante Zersetzungsproducte des Steinkohlenöls durch Chlor beschreibt. Der Anfangspunkt der Reihe, die Materie, aus der sie sich gebildet hatten, war ihm in seiner Arbeit völlig unbekannt. Einige Jahre später kam die Arbeit von Runge über Karbolsäure zu seiner Kenntnifs, und auf die interessanteste Weise von der Welt machte er eine neue Entdeckung daraus. Anstatt die Karbolsäure, wie es Runge gethan, mit ätzendem Kalk aus dem Steinkohlenöl von den andern Oelen abzuscheiden, nahm er dazu Kalilauge und anstatt ganz einfach zu sagen, dafs er die Arbeit von Runge wiederholt und in ihren Resultaten vollkommen richtig befunden habe, schickt er seiner zweiten

Arbeit eine Reihe von Propositionen voraus, deren Lösung er sich scheinbar zur Aufgabe stellt, und die ihm auch mit Hülfe der Entdeckungen des Herrn Runge vollkommen gelungen ist, obwohl er nichts weiter gethan hat, als die Karbolsäure nach dem Verfahren von Runge darzustellen.

In welcher Weise aber die angewendeten Alkalien mit den Propositionen in Verbindung stehen, sieht Niemand ein. Sein Phenylhydrat ist ganz einfach Karbolsäure, mit allen Eigenschaften, die Runge ermittelt hat; bis auf die Elementaranalyse hat Laurent dieser Entdeckung nicht das Allergeringste hinzugefügt; der einzige Unterschied, den Laurent hervorhebt, ist, dafs mit Fichtenholz getränktes Phenylhydrat mit Salzsäure nicht wie Karbolsäure blau wird, wohl aber mit Salpetersäure, und dafs sie Runge nicht krystallisirt erhalten habe.

Wenn aber Laurent das mit Phenylhydrat getränkte und mit Salzsäure benetzte Fichtenholz, eine halbe Stunde liegen gelassen hätte, so würde er die blaue Farbe gesehen haben und wenn er den folgenden Satz in Runge's Abhandlung (Pogg. Ann. XXXII. p. 310.): »Unter Umständen, deren Grund ich noch nicht »habe erforschen können, erhält man diese Säure auch krystallisirt, »und zwar oft in zweizölligen durchsichtigen Nadeln, die selbst »eine Wärme von 15° aushalten, ohne zu schmelzen. Jedoch »verliert diese Säure aus ebenfalls mir unbekannten Gründen, »selbst in verschlossenen Gefäfsen wieder die Fähigkeit zu kry»stallisiren« nicht entstellt hätte, so würde es ihm schwerlich gelungen seyn, die Chemiker über seine Entdeckung zu täuschen. Herr Laurent giebt diese Beobachtung von Runge auf folgende Art wieder: »et l'on a vu quelquefois dans l'acide carbo»lique des aiguilles fusibles au dessus de 15°.« Allein Laurent selbst sagt bei Beschreibung seines krystallisirten Phenylhydrats: »a peine ces cristaux ont-ils le contact de l'air, qu'ils se liqui»fient; il parait qu'il ne faut qu'une trace d'humidité pour le rendre »liquides car à l'analyse les cristaux et l'huile m'ont donné sen-

Digitized by Google

»siblement la meme composition.« (Ann. de ch. et de phys. 1841. Tom. III. p. 199.). Hiernach waren also Runge's Krystalle mit seiner flüssigen Säure ebenfalls identisch, da ja Herr Laurent selbst nicht anzugeben weifs, in was der eigentliche Unterschied der flüssigen von der festen Substanz liegt, denn auf der kleinen Spur Wasser, die beim Contact mit Luft aufgenommen werden mag, kann der Unterschied nicht beruhen.

Die Ursache des Flüssigwerdens ist hiernach Herrn Laurent auch nicht klar; er copirt die Arbeit des Herrn Runge, und will uns glauben machen, dafs er keinen Vorgänger gehabt und nach Propositionen gearbeitet habe!?

Alles dieses kommt so oft vor, dafs wir uns in Deutschland darüber gar nicht mehr wundern; wenn der Eindruck in Paris hervorgebracht ist, was kümmert sie, die neue französische Schule, die übrige Welt!! Das schönste ist dabei noch die Art und Weise, wie sie ihre Fehler wieder gut machen; ihre Versuche sind nämlich immer richtig, Fehler werden nur in Deutschland oder anderwärts gemacht.

So ist die Chlorphenissäure (in den Ann. de chimie et de Phys. LXIII. p. 31.) nach der Formel C_{12} H_8 Cl_6 O_3, die Chlorphenessäure nach der Formel C_{12} H_{10} Cl_4 O_3 zusammengesetzt. Die Analyse der Säure, so wie die des Ammoniaksalzes lassen über die Richtigkeit keinen Zweifel zu, und in dem Tom. III. des Jahrgangs 1841 desselben Journals finden wir (nach der neuen Entdeckung der Karbolsäure nämlich) die Zusammensetzung der ersteren C_{12} H_6 Cl_6 O_2, die der andern C_{12} H_8 Cl_4 O_2, ohne dafs der früheren Analysen nur mit einem Worte gedacht wäre. Anstatt drei Atome Sauerstoff haben wir jetzt nur zwei, anstatt 8 At. Wasserstoff nur 6 Atome. Man sieht leicht ein, dafs die früheren Analysen nicht erwähnt worden sind, um das Geständnifs zu umgehen, dafs man sich geirrt hatte. In Deutschland ist man darin weit naiver, man sucht sogar Rechenschaft über die Ursache des Irrthums abzulegen.

Digitized by Google

Noch interessanter ist Laurent in seiner Arbeit über Naphtalinsäure. Ich hatte auf die Unrichtigkeit seiner früheren Formel aufmerksam gemacht.

Diese alte Formel war C_{10} H_6 O_5, die neue ist C_8 H_6 O_4; aber Herr Laurent sagt in seiner neuen Arbeit, dafs seine früheren Versuche, welche den Zweck hatten, die Zusammensetzung der Naphtalinsäure auszumitteln, *vollkommen* richtig waren.

Herr Laurent hat diese zweite Analyse erst dann zur Kenntnifs des Publikums gebracht, nachdem Herr Marignac seine Versuche über Naphtalinverbindungen bekannt gemacht hatte. Herr Laurent behauptet zwar, seine Resultate schon seit einem Jahr der Redaktion der Annales de chimie et de phys. zum Druck übergeben zu haben, allein seine Abhandlung konnte nicht aufgefunden werden. Es mag diefs ganz erwünscht für ihn gewesen seyn, denn er behält ja damit die Priorität über Herrn de Marignac's gewissenhafte Versuche!

Ich werde es für meine Pflicht ansehen, Ansprüchen ähnlicher Art, wie sie von Herrn Laurent geltend gemacht werden, entgegenzutreten, wir werden alsdann sehen, was unsern Nachbarn übrig bleibt.

J. L.

Berichtigung, die Phosphorwasserstoffbildung in dem Brunnen zu Carlsruhe betreffend.

Hinsichtlich der in Bd. XLI. S. 349. dieser Annalen mitgetheilten Beobachtung über die Bildung von Phosphorwasserstoffgas haben mich ununterbrochene Nachforschungen gelehrt, dafs dessen Aufsteigen aus dem Brunnen dadurch veranlafst worden ist, dafs ein chemischer Dilettant, ganz im Stillen, Phosphorcalcium in denselben geworfen hatte.

Carlsruhe im April 1842.

A. Walchner.

Ausgegeben am 28ten Juni 1842.

Digitized by Google